

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Robert SASSOULAS

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NICKEL RANEY PREPARE A PARTIR
DE COMPOSES INTERMETALLIQUES DEFINIS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 23 Novembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM.	M. PRETTE	Président
	C. EYRAUD)	
	S. TEICHNER)	Examineurs
	Y. TRAMBOUZE)	

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Robert SASSOULAS

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.
Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NICKEL RANEY PREPARE A PARTIR
DE COMPOSES INTERMETALLIQUES DEFINIS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 23 Novembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE

Président

C. EYRAUD)

S. TEICHNER)

Examineurs

Y. TRAMBOUZE)



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Doyens honoraires	MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.
Professeurs honoraires	MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.
Doyen	M. BRACONNIER.
Assesseurs	MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	PRETTRE	Chimie industrielle
	COURTY	Chimie-Physique
	KUHNER	Botanique
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	JANIN	Physique expérimentale
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY Jean	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER Henri	Géologie générale
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
	EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie

MM.	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	FRAISSE	Mathématiques
	LUBET	Physiologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie Générale

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	GAUTHIER Jean	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	CHANEL	Psychophysiologie
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mlle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.

Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M.	ROUX
----	------

Conseiller Administratif

M.	BURNET
----	--------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0031

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. PRETTE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

En témoignage de mon affection et de ma reconnaissance .

AVANT PROPOS

Le travail que nous présentons a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne. Que son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE nous permette de lui exprimer notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses laboratoires.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui a orienté favorablement nos recherches et nous a fait bénéficier de sa grande expérience en discutant nos résultats.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD et à Monsieur le Professeur TEICHNER qui nous ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a été menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine. Nous exprimons notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches et plus particulièrement à Monsieur LONG, Directeur de ces services qui a témoigné à notre égard une constante attention. Nous remercions également Monsieur ARMAND, de l'Usine de Venthon pour l'aide qu'il nous a apportée dans la préparation de nos alliages.

Monsieur IMELIK, Maître de Recherches au C.N.R.S. nous a fait profiter de son expérience des techniques radiocristallographiques, nous le remercions pour l'attention qu'il a prêtée à notre travail.

Nous remercions Monsieur GOBIN, Chef de travaux à l'I.N.S.A., dont la compétence en matière de métallurgie nous a été d'un grand secours dans la première partie de notre travail.

Il nous est agréable enfin de souligner le climat d'amicale sympathie créé par nos camarades de laboratoire et tous les collaborateurs de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

INTRODUCTION

Eliminer l'un des constituants d'un alliage binaire ou ternaire, par attaque alcaline ou acide, est une méthode très générale de préparation des catalyseurs métalliques. Elle a été appliquée pour la première fois par Murray RANEY (1) en 1925, à partir d'un alliage nickel-silicium. Par la suite cet auteur constatait que l'alliage nickel-aluminium attaqué par la soude fournit un nickel possédant des propriétés catalytiques très intéressantes (2). Ce procédé de préparation breveté dans divers pays (3, 4, 5, 6) a subi depuis de nombreuses modifications.

De nos jours, on désigne couramment sous le nom de nickel Raney les catalyseurs obtenus par attaque d'un alliage nickel-aluminium quel que soit le mode de préparation. Pour les différencier on utilise parfois la lettre W suivie d'un chiffre.

D'autres métaux actifs ont été préparés par cette méthode. Le cobalt Raney a été obtenu à partir de l'alliage cobalt-aluminium. FAUCOUNEAU (7) a fabriqué un cuivre actif en attaquant l'alliage Dewarda par la soude ; G. HILLY (8) a préparé du fer actif à partir de l'alliage fer-aluminium ; DUPONT et PIGANIOL (9) ont obtenu des métaux nobles actifs tels que l'argent et l'or.

Mais le nickel Raney est de loin le plus employé et le plus étudié de tous ces catalyseurs. En effet c'est non seulement un remarquable catalyseur d'hydrogénation en phase liquide, mais une masse de contact capable de réaliser des désulfurations, déshalogénations, déshydrogénations, décarboxylations, etc. (10). De plus BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER (11) ont montré que le nickel Raney catalyse des réactions d'oxydo-réduction de la chimie minérale.

De nombreux travaux ont été entrepris pour expliquer les propriétés catalytiques de ce catalyseur et tenter de les relier à ses propriétés physiques et chimiques. Une étude bibliographique sommaire suffit à révéler la complexité d'un tel problème.

I - TENEUR EN HYDROGENE

Le nickel Raney contient des quantités importantes d'hydrogène au point qu'il est à même d'effectuer l'hydrogénation de nombreux composés organiques sans apport d'hydrogène gazeux. On a donc pensé relier l'activité catalytique à la teneur en hydrogène. SMITH, CHADWELL et KIRSLIS (12) montrent une décroissance linéaire de l'activité avec la quantité d'hydrogène enlevée, alors qu'EMMETT (13) admet que cette activité décroît, passe par un minimum, puis augmente quand on enlève les derniers centimètres cubes d'hydrogène.

MENARD et TRAMBOUZE (14) ont montré qu'un traitement anodique qui élimine la plus grande partie de l'hydrogène, exalte considérablement l'activité du nickel Raney.

Ces divergences peuvent s'expliquer par le fait que la teneur initiale en hydrogène, mesurée par des méthodes nombreuses et basées sur des principes fondamentalement différents les uns des autres, varie, selon les auteurs, entre 19 et 380 centimètres cubes par gramme de catalyseur (11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

II - NATURE DE LA LIAISON HYDROGENE

Un certain nombre d'hypothèses ont été formulées sur la façon dont est fixé l'hydrogène. Raney (15) suppose l'existence d'un hydrure de formule NiH_2 . BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER (11) estiment qu'il y a en fait un mélange d'hydrures. VANDAEL (19) penche pour le composé NiH_2 et attribue l'effet catalytique à l'activité réductrice de cet hydrure.

SMITH, CHADWELL et KIRSLIS (12) pensent que l'hydrogène est adsorbé sous forme atomique métastable. Ils attribuent à une recombinaison exothermique des atomes d'hydrogène les explosions observées lors de désorptions sous vide à haute température du nickel Raney. AUBRY (23) suppose que la grande activité du nickel Raney est due à de l'hydrogène adsorbé ou absorbé. SOKOLSKII et BEZVERKHOVA (24) par hydrogénation de divers composés organiques en présence de nickel Raney sans apport d'hydrogène extérieur, montrent que certains composés s'hydrogènent en ne fixant que l'hydrogène adsorbé, tandis que l'acétylène consomme l'hydrogène adsorbé et absorbé. FREIDLIN et ZIMINOVA (25) pensent aussi qu'il y a deux formes d'hydrogène : de l'hydrogène adsorbé et de l'hydrogène dissous. FREIDLIN et RUDNEVA (20) précisent ce point de vue, l'hydrogène existe sous deux formes l'une "adsorbée en couche à la surface", l'autre "adsorbée structuralement". Ils concluent que la haute activité du nickel ne peut être attribuée ni à la structure cristalline, ni à la présence d'impuretés,

ni aux dimensions des particules ou à la surface spécifique, mais à l'état d'hydrogénation de la surface.

KOKES et EMMETT (13) supposent que l'hydrogène forme avec le nickel un alliage de substitution comme le cuivre dans les alliages nickel-cuivre, chaque atome d'hydrogène fournissant un électron à la couche 3d du nickel.

Ce point de vue rejoint celui de MENARD, TRAMBOUZE et PRETTRE (27) qui expliquent l'exaltation d'activité provoquée par l'oxydation anodique du catalyseur (14) en supposant que dans le nickel Raney il s'est formé une solution solide d'insertion $H^+ - Ni^-$. L'hydrogène se trouve partiellement sous forme de protons inactifs dans les réactions d'hydrogénation, protons qui sont éliminés par oxydation anodique en engendrant de nouveaux centres actifs sur le catalyseur.

Enfin pour MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING (17) la majeure partie de l'hydrogène extrait du nickel Raney proviendrait de la réaction de l'eau sur l'aluminium restant dans le catalyseur. TARAMA et KUBOMATSU (20) ont récemment confirmé ce point de vue.

III - COMPOSITION CHIMIQUE

La composition du nickel Raney varie dans de larges proportions suivant le mode d'attaque et l'alliage de départ utilisé. A côté du nickel il peut y avoir de l'alumine, de l'aluminate de sodium, de la soude et de l'aluminium allié au nickel (certains auteurs parlent même d'aluminium métallique libre). La quantité et le rôle de l'alumine sont particulièrement étudiés, mais là aussi les avis sont peu concordants. Ainsi pour le W_6 d'ADKINS et BILLICA (28), IPATIEFF et PINES (29) trouvent :

- 76,97 % de nickel métallique
- 21,13 % d'alumine
- 0,54 % d'aluminate de sodium
- 1,36 % d'aluminium métallique

alors que WATT et PARKER (30) trouvent une teneur en aluminium de 12 à 13 % et une quantité d'alumine ne dépassant pas 1 %. Ces derniers auteurs soulignent en outre la non reproductibilité de la composition du W_6 .

Selon DUPONT et PIGANIOL (9), IPATIEFF (29) et de nombreux autres auteurs, l'alumine favoriserait l'activité du nickel Raney, alors que d'après MOREAU (22) elle serait sans influence.

Enfin KOKES et EMMETT (31) montrent par adsorption d'oxyde de carbone sur le W_6 , dégazé à $400^{\circ}C$, que seulement 20% de la surface est métallique, le reste étant probablement recouvert d'alumine.

IV - STRUCTURE

La pyrophoricité du nickel Raney a rendu délicates les recherches structurales. KOKES et EMMETT (18) par exemple mélangent le nickel Raney humide à du ciment Duco pour former une pâte avec laquelle ils façonnent les cylindres nécessaires pour obtenir des clichés de poudre.

TAYLOR et WEISS (32) montrent que le produit final résultant de l'attaque de Ni_2Al_3 par la soude est le nickel cubique à faces centrées ; ils constatent que le catalyseur en voie de préparation conserve longtemps la structure hexagonale de l'alliage de départ puis est formé du mélange de la phase hexagonale et de deux autres phases cubiques à faces centrées.

URAZOV, KEFELY et LELCHUCK (33) montrent que le résidu de l'attaque de Ni_2Al_3 par la soude est un "squelette" ayant la structure de Ni_2Al_3 où sont déposées de petites particules de nickel ordinaire.

TERMINAZOV et BELETSKII (34) réfutent les conclusions de ces derniers auteurs et montrent que si l'on prend les précautions nécessaires pour éviter toute oxydation, le catalyseur est un nickel hexagonal dont les dimensions de la maille sont peu différentes de celles données par BREDIG et ALLOLIO (35), la différence étant attribuée à la présence de l'hydrogène.

KEFELY et LELCHUCK (36) confirment leur précédent travail et montrent que TERMINAZOV et BELETSKII n'ont pas pu obtenir de nickel hexagonal. De plus ils affirment que les résultats de TAYLOR et WEISS sont erronés par le fait qu'il ne peut y avoir élimination partielle de l'aluminium jusqu'à une teneur de 80% en nickel sans apparition de nickel cubique à faces centrées. Ils prétendent enfin que, contrairement aux affirmations de PAUL et HILLY (37) et de SOKOLSKII (38), il ne peut pas rester d'aluminium libre, même dans un catalyseur incomplètement attaqué.

Enfin citons un article de YASUMURA (39) qui, par observation au microscope électronique, arrive à la conclusion inattendue que l'alliage de départ est amorphe et que le traitement par la soude conduit à un type de cristaux qui sont la partie active du catalyseur. Ces cristaux chauffés à $400^{\circ}C$ se transforment en une autre forme beaucoup moins active.

Ces considérations sur l'ensemble des propriétés du nickel Raney montrent d'une part, que le grand nombre de variétés n'explique pas tous les résultats divergents et d'autre part, que la cause essentielle du pouvoir catalytique n'est pas encore définie.

Notre attention s'était portée sur l'intérêt qu'il y aurait à mieux connaître la structure du nickel Raney. En effet les travaux de GWATHMEY et CUNNINGHAM (40) sur l'activité catalytique des différents plans cristallographiques de monocristaux de cuivre et de nickel ont montré l'influence de la structure sur l'activité catalytique.

De plus une meilleure connaissance de la structure peut contribuer à résoudre le problème de la liaison nickel-hydrogène et celui de l'aluminium résiduel.

Enfin les travaux récents de MOREAU (22) sur l'aimantation spécifique à saturation de catalyseurs obtenus à partir d'alliages de teneurs différentes font ressortir une valeur constante de ∇_{∞} pour les catalyseurs issus d'alliages dont la composition est comprise entre 2,5 et 42 % de nickel et une décroissance importante de ∇_{∞} au delà de 42 %. Ce pourcentage correspond à l'apparition de la phase Ni_2Al_3 dans le système. D'après MOREAU, cette décroissance pourrait être expliquée par un pourcentage de la forme hexagonale du nickel trouvée par TERMINASOV et BELETSKII, le nickel hexagonal n'étant pas magnétique.

Nous avons donc entrepris l'étude de la structure des catalyseurs issus d'alliages industriels de compositions différentes. Nous avons procédé à une étude parallèle de l'alliage et du catalyseur qui en résultait par observation au microscope métallographique et par interprétation des clichés de rayons X. Il nous devint bientôt évident que la complexité des alliages de départ - constitués en général par trois phases de structure différente - était un obstacle fondamental pour mettre en évidence les phases susceptibles d'apparaître pendant le processus d'activation.

Abandonnant les alliages industriels nous avons alors essayé de préparer des alliages ayant une structure bien définie.

Notre mémoire comporte quatre parties :

- I - Préparation des composés intermétalliques.
- II - Préparation des catalyseurs correspondants.
- III - Etude structurale.
- IV - Etude de l'activité catalytique.

CHAPITRE I

PREPARATION DES ALLIAGES

I - GENERALITES

Nous avons déjà vu que la composition de l'alliage nickel-aluminium susceptible de fournir du nickel Raney pouvait varier dans un large domaine.

Les compositions les plus fréquemment citées dans la littérature nous paraissent être dans l'ordre

Nickel	50%	Aluminium	50%
Nickel	30%	Aluminium	70%
Nickel	40%	Aluminium	60%
Nickel	60%	Aluminium	40%
Nickel	20%	Aluminium	80%

Souvent, l'alliage contient un faible pourcentage (1 à 5%) d'un troisième métal, en général non éliminable par la soude. Ce troisième élément peut soit avoir un rôle catalytique (41), soit modifier les propriétés mécaniques de l'alliage. C'est ainsi que 3% de fer dans un alliage contenant 49% d'aluminium et 48% de nickel rend ce dernier cassant, donc plus facile à broyer.

Ces faibles teneurs d'un troisième élément ne modifient que très légèrement l'équilibre des phases en présence, néanmoins nous nous sommes efforcés d'obtenir des alliages nickel-aluminium aussi purs que possible.

La première étude complète du système nickel-aluminium est celle de GWYER (42). Cet auteur signalait l'existence d'un composé intermétallique NiAl_2 (composition théorique 52,1 % de nickel) qui est apparu comme le constituant principal de l'alliage 50-50 mis en oeuvre par RANEY et les premiers utilisateurs du nouveau catalyseur.

Des publications plus récentes de BRADLEY et TAYLOR (43) FINK et WILLEY (44) ALEXANDER et VAUGHAN (45) GROEBER et HAUKE (46) ne

font pas état de ce composé. Nous n'avons pas relevé de contradictions dans les résultats exposés dans ces quatre dernières références sauf sur quelques points secondaires dans la zone allant de 5 à 25% d'aluminium, et nous avons considéré le diagramme d'équilibre comme définitivement admis. Signalons toutefois que le résumé des "Chemical Abstracts" d'un article de GULYAEV (47) postérieur aux précédents, et dont nous n'avons pu nous procurer l'original, fait état d'une réaction à l'état liquide du composé NiAl_2 . Nos résultats personnels ne fournissant aucun indice sur l'existence de NiAl_2 , nous reproduisons ici le diagramme d'ALEXANDER et VAUGHAN préféré pour sa clarté à celui plus récent de GROEBER et HAUKE (figure 1).

Le système nickel-aluminium se compose de deux solutions solides et de quatre composés intermétalliques dont la composition a été établie avec certitude : NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl et Ni_3Al . Un alliage de composition donnée pourra donc être constitué soit de l'une de ces six phases, soit d'un mélange de deux phases. En pratique certaines réactions péritectiques peuvent être incomplètes et trois phases peuvent coexister. L'examen du diagramme suggère plusieurs remarques :

- 1° - La solubilité du nickel dans l'aluminium est très faible. FINK et WILLEY (44) ont montré que cette solubilité à l'état solide décroît avec la température : elle est de 0,05% à 639°C et de 0,005% à 500°C. A notre avis, l'obtention de la solution solide de nickel dans l'aluminium ne présente aucun intérêt pour l'étude du nickel Raney qui en résulterait.
- 2° - Le composé NiAl_3 n'a pas de domaine d'existence propre, c'est à dire qu'il n'admet aucun écart de composition par rapport à la composition théorique. L'obtention de la phase NiAl_3 rigoureusement pure nécessitera soit un alliage stoechiométrique, soit une technique particulière.
- 3° - Le composé Ni_2Al_3 possède un domaine d'existence restreint.
- 4° - Le composé NiAl possède un grand domaine d'existence, des variations importantes de la composition autour de la composition théorique n'entraînent pas l'apparition d'une deuxième phase cristalline.
- 5° - Le composé Ni_3Al possède un domaine d'existence extrêmement restreint.
- 6° - La solubilité à l'état solide de l'aluminium dans le nickel est importante : environ 5%. Cependant nous n'avons pas essayé de préparer cette phase car elle ne peut pas conduire à un nickel divisé.

En résumé nous avons tenté de préparer les quatre composés définis NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl et Ni_3Al .

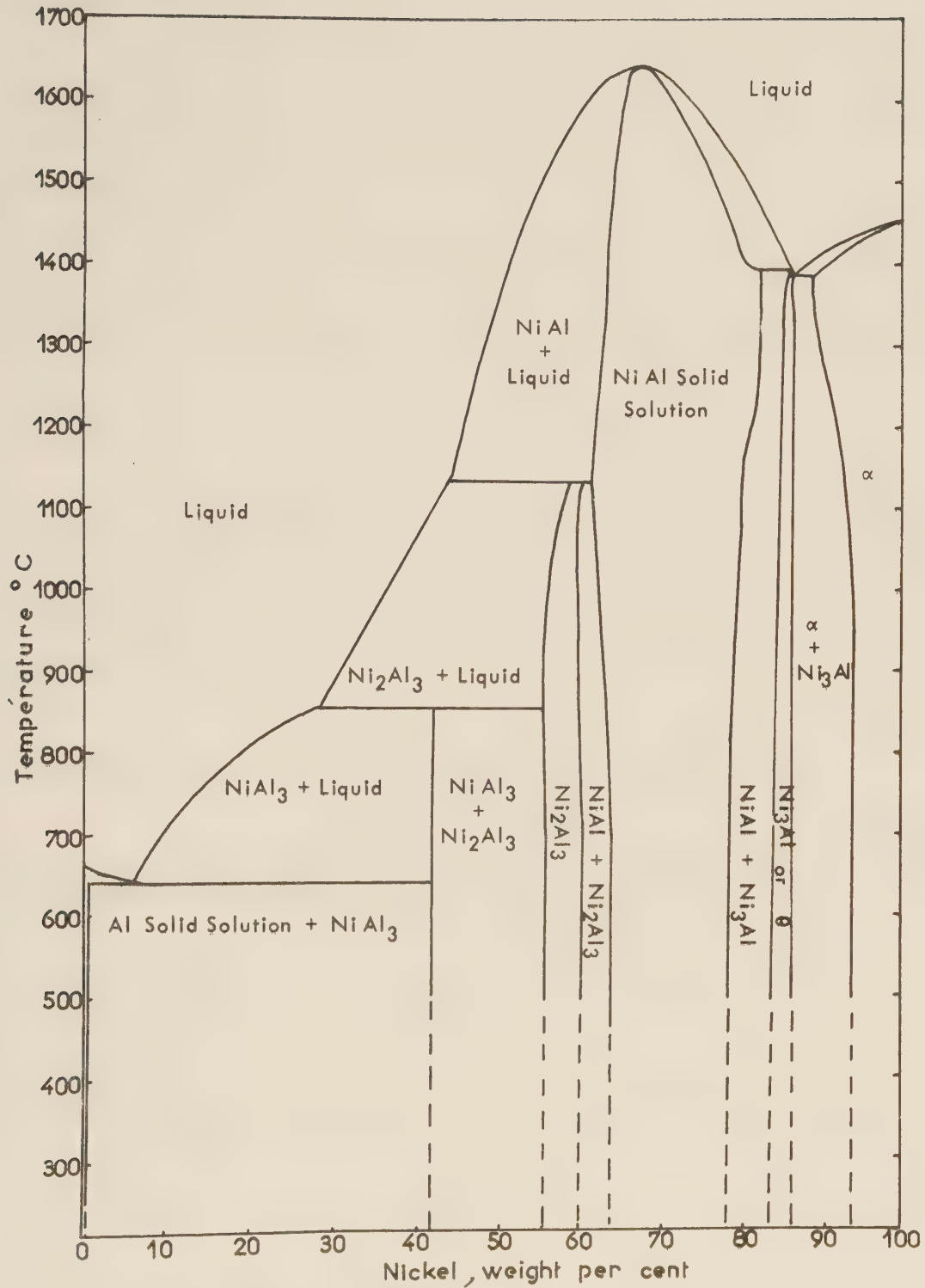


Fig. 1 - Diagramme de solidification du système Nickel Aluminium
d'après ALEXANDER et VAUGHAN (45).

II - PREPARATION DES ALLIAGES

1 - Matière première

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous nous sommes efforcés d'obtenir des alliages ne contenant que des traces d'impuretés. Nos produits de départ ont été l'aluminium à 99,99% fourni en lingot de quatre kilogrammes par l'"Aluminium Français" et le nickel Mond en billes titrant environ 99,95% de nickel.

Nous avons été amenés à utiliser du nickel Mond en poudre grade "A" dont la fiche d'analyse est la suivante .

Carbone	0,05 à 0,1%
Oxygène	0,1%
Soufre	0,001 à 0,002%
Fer	0,02%
Nickel	la différence.

Ces échantillons de nickel nous ont été fournis gracieusement par l'International Nickel C^o Ltd, par l'intermédiaire des établissements Aumas.

2 - Méthode utilisée

L'obtention de quantités relativement importantes de composés intermétalliques pouvait être envisagée par deux méthodes au moins.

A) Préparation d'un alliage ayant rigoureusement la composition du corps à obtenir

Si l'équilibre est atteint le produit final sera homogène. Si le refroidissement est trop rapide les réactions ne sont pas complètes entre les premiers cristaux qui se solidifient et le liquide restant ; le lingot contient alors deux ou trois phases. Dans ce dernier cas on peut arriver à une phase unique par des recuits d'homogénéisation, mais ceux-ci ont l'inconvénient d'être longs car les réactions entre deux phases solides sont beaucoup moins rapides que les réactions entre une phase solide et une phase liquide. Ces vitesses de réaction sont d'autant plus faibles que les premiers cristaux déposés sont plus gros.

B) Liquation

La liquation est une méthode d'établissement des diagrammes d'équilibre. PORTEVIN et DANNENMULLER (48) distinguent trois périodes dans l'acte de solidification des métaux.

Première période :

"Les cristaux de la phase solide ne sont pas assez développés pour être en contact et ils nagent dans le liquide. La phase solide est discontinue et la phase liquide continue ; les deux phases sont susceptibles de déplacements".

Deuxième période :

"Les cristaux de la phase solide sont suffisamment développés pour être en contact entre eux ou avec les parois et immobilisés, formant feutrage à travers lequel le liquide peut circuler comme l'eau dans une éponge. Les deux phases solide et liquide sont continues mais seule la phase liquide est susceptible de déplacements relatifs."

Troisième période :

"Le développement des cristaux de la phase solide est tel que ces derniers forment cloisons s'opposant aux déplacements du liquide. La phase solide est continue et la phase liquide discontinue, aucun déplacement relatif des deux phases n'est possible."

Pendant les deux premières périodes il est possible de séparer les deux phases, c'est la liquation.

D'après ARMAND (49) on peut opérer de deux façons :

- Refroidissement lent jusqu'à une température déterminée à l'avance et soutirage de tout le liquide. Par un choix convenable des compositions et des températures on peut obtenir les phases de dépôt primaire en gros cristaux.

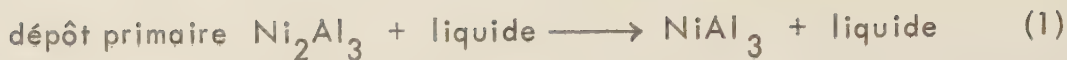
- Refroidissement lent avec prélèvement de liquide à diverses températures. Le report, sur un diagramme, des températures de prélèvement et des compositions des échantillons, donne le tracé des lignes de solidification.

C'est évidemment le premier mode opératoire que nous avons essayé d'appliquer à la préparation d'une phase homogène.

3 - Préparation de NiAl_3

A) Essai d'obtention à partir d'un alliage titrant 42% de nickel

L'étude au microscope métallographique d'un alliage contenant 42% de nickel, montre un dépôt primaire de Ni_2Al_3 entouré de NiAl_3 . NiAl_3 peut être issu de la réaction péritectique :



Il peut également être le résultat d'un dépôt primaire, s'effectuant à température inférieure, à partir d'un liquide appauvri en nickel. Le tout est noyé dans de l'eutectique $\text{NiAl}_3 - \text{Al}$ (Figure 2).

Nous constatons que nous sommes dans de très mauvaises conditions pour terminer la réaction péritectique (1) car Ni_2Al_3 n'est pas en contact direct avec l'eutectique.

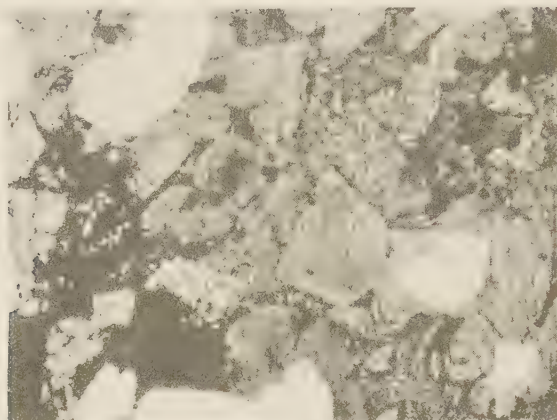


Figure 2 - Micrographie d'un alliage à 42% - Grossissement 200

- En blanc sur la photographie : Ni_2Al_3 ,
- En gris entourant le blanc : NiAl_3 ,
- Moucheté gris et blanc : L'eutectique $\text{Al}-\text{NiAl}_3$,
- Les parties noires sont des pores.

Nous avons effectué deux types de recuit.

1°) Recuit à 800°C à l'air libre.

Au bout de 24 heures on constate qu'il y a un enrichissement de la phase NiAl_3 mais si l'on poursuit le traitement pendant huit jours l'enrichissement devient de moins en moins notable. Il reste toujours une teneur importante en Ni_2Al_3 . De plus l'échantillon s'oxyde, l'aluminium étant plus facilement oxydable, le rapport aluminium-nickel diminue.

2°) Recuit sous vide pendant 8 heures.

Nous n'avons pas constaté d'enrichissement appréciable.

B) Obtention par liquation

Par liquation nous avons obtenu des cristaux de NiAl_3 enrobés dans l'eutectique $\text{NiAl}_3\text{-Al}$. L'examen au microscope métallographique a montré l'absence de la phase Ni_2Al_3 .

a) Mode opératoire

Le diagramme d'ALEXANDER et VAUGHAN (Figure 1) montre qu'un alliage fondu titrant plus de 28% de nickel laisse déposer des cristaux primaires de Ni_2Al_3 . Nous devons donc partir d'un alliage ayant une teneur en nickel inférieure.

Dans un four basculant on fait fondre 9 kilogrammes d'aluminium que l'on porte un peu au dessus de la température de fusion ; on ajoute ensuite 2 kilogrammes de nickel par petites quantités en brassant énergiquement. La température du bain peut atteindre 1200°C . Après homogénéisation on laisse refroidir jusqu'à 860°C sans précaution spéciale. A partir de 860°C on impose un refroidissement très lent (7° à l'heure) jusqu'à 760°C . A cette température on bascule le four en essayant d'éliminer le plus possible de liquide. Après refroidissement à la température ordinaire on retire du creuset un enchevêtrement de cristaux allongés,

Le diagramme montre que l'on pourrait descendre à une température inférieure. On obtiendrait alors une plus grande quantité de NiAl_3 , mais le liquide ne s'écoulerait pas de façon satisfaisante.

b) Elimination de l'enrobage d'eutectique

L'enrobage provient de la viscosité importante du liquide-mère qui, lors du soutirage, mouille les cristaux de NiAl_3 et se solidifie en formant une pellicule plus ou moins épaisse. Cet enrobage peut être facilement éliminé par un traitement dans une solution de soude à 2%, étant beaucoup plus attaquable que les cristaux de NiAl_3 , qui restent sous forme d'aiguilles d'un à deux centimètres de longueur et de section variable (Figure 3 - page suivante).

FINK et WILLEY (44) ont obtenu des cristaux de NiAl_3 en partant d'un alliage à 15,7% de nickel qu'ils laissent refroidir doucement après fusion. L'alliage est ensuite utilisé comme anode dans l'électrolyse d'une solution contenant 1% d'acide citrique, 0,1 % de phosphate disodique, et 0,5% de chlorure de sodium. Le potentiel appliqué est de 4,2 à 4,7 volts. Dans ces conditions la matrice d'aluminium est dissoute laissant des cristaux propres et non attaqués de NiAl_3 . Nous avons adapté ce procédé de dissolution anodique pour éliminer l'enrobage. Les cristaux obtenus sont recouverts d'une très fine pellicule noire. L'étude par diffraction X de la poudre obtenue à partir soit des cristaux débarrassés de leur enrobage par la soude, soit de ceux attaqués anodiquement n'a

révélé aucune différence. Néanmoins, nous n'avons pas utilisé les cristaux ayant subi l'attaque anodique pour la préparation des catalyseurs.



Figure 3

Micrographie de la section d'une aiguille de NiAl_3
grossissement 200

- En sombre section partielle de l'aiguille,
- En blanc tacheté de gris : l'enrobage d'eutectique.

4 - Préparation de Ni_2Al_3

A) Essais par liquation

Nous avons utilisé la technique du paragraphe 3 en modifiant la composition de façon à obtenir un dépôt primaire de Ni_2Al_3 .

L'alliage de départ contenait 36,4% de nickel, la vitesse de refroidissement était de 10°/heure entre 1050° et 900°C et la température de liquation de 900°C. L'expérience montre que, dans ces conditions, les cristaux primaires de Ni_2Al_3 se forment par grappes de petites écailles très minces. Au moment de la séparation du liquide, celui-ci reste occlus entre les écailles et dès que la température atteint 850°C la réaction péritectique (1) se produit.

Plusieurs essais ont été réalisés en modifiant certains paramètres tels que vitesse de refroidissement et température de liquation, sans parvenir à préparer des cristaux de dimensions suffisantes.

B) Préparation à partir d'un alliage ayant à peu près la composition stoechiométrique

Contrairement à NiAl_3 , la phase Ni_2Al_3 tolère un léger excès de l'un ou l'autre métal par rapport à la composition théorique de 59,26 %. Entre 56 et 60% on peut obtenir la phase pure.

Mode opératoire

En opérant selon la manière classique de préparation des alliages Raney, qui consiste à porter l'aluminium fondu à la température de 1200°C , puis ajouter la quantité de nickel nécessaire et profiter de l'exothermicité de la réaction pour atteindre la température de 1600°C nécessaire à la fusion complète, nous n'avons pas pu parvenir à obtenir Ni_2Al_3 pur. En effet une partie incontrôlable de l'aluminium s'oxyde, malgré l'emploi de cryolithe pour préserver de l'oxydation le bain en fusion.

Nous avons donc été amenés à opérer dans un four à vide permettant d'obtenir la température de 1600°C à laquelle l'alliage est entièrement liquide. En opérant à partir de nickel en billes et d'aluminium en copeaux, nous ne sommes pas parvenus à la composition cherchée. Nous avons remarqué qu'à cette température et sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} millimètre de mercure l'aluminium se volatilise et se condense sur les parties froides de l'enceinte, ou éventuellement sur le couvercle du creuset.

Nous avons finalement opéré de la façon suivante :

Nous préparons une poudre d'alliage titrant aux environs de 50%, le titre est ensuite déterminé avec précision par analyse chimique. Nous ajoutons à cette poudre la quantité nécessaire de nickel Mond en poudre grade A pour obtenir la composition de 58% et le mélange est comprimé en pastilles.

Pour éviter que la non homogénéisation du mélange de poudres n'introduise des variations de composition, nous préparons par pesée la quantité juste nécessaire pour remplir le creuset.

Le mélange est ensuite dégazé sous vide pendant une heure, puis chauffé au dessus de 1600°C .

Le refroidissement sous vide dure environ douze heures.

On obtient finalement par ce procédé un petit lingot, titrant entre 58 et 60% de nickel selon les échantillons et pesant environ trente grammes. Son examen au microscope métallographique ne montre qu'une seule phase et l'étude par diffraction X, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement, confirme la parfaite homogénéité du solide obtenu.

5 - Préparation de NiAl

Etant donné le très large domaine d'existence de NiAl et le point de fusion élevé de ce composé nous n'avons pas utilisé la liquation.

Ce composé a été préparé au four à vide suivant un procédé analogue à celui décrit plus haut pour Ni_2Al_3 de façon à obtenir une composition de 68,5% de nickel. Le lingot obtenu se présente sous la forme d'un bloc cylindrique, recouvert d'une pellicule bleue, présentant encore de nombreux trous dus à des bulles de gaz. Cet alliage extrêmement dur, ne peut pas être travaillé au tour. Nous avons néanmoins pu le polir, il présente alors l'aspect métallique de l'acier inoxydable. Malgré sa dureté il est très cassant et peut être réduit en poudre.

6 - Préparation de Ni_3Al

Par une technique analogue aux précédentes nous avons obtenu des lingots de ce composé contenant une petite quantité de la phase constituée par la solution solide de l'aluminium dans le nickel.

Cet alliage est beaucoup moins dur que le précédent, mais il n'est pas cassant. Nous n'avons pas réussi à l'attaquer à la soude, aussi n'avons-nous pas essayé d'obtenir le composé Ni_3Al rigoureusement pur.

En résumé, nous avons obtenu à l'état de solide monophasé les trois composés intermétalliques NiAl_3 , Ni_2Al_3 et NiAl. Ces trois solides, qui se broient aisément, nous ont servi de produits de départ pour fabriquer les catalyseurs selon les méthodes décrites dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

PREPARATION ET ANALYSE DU CATALYSEUR

Le processus d'attaque de l'alliage Raney par la soude est généralement représenté par l'équation réactionnelle :



Cette réaction ne met pas en évidence le fait que l'aluminium est lié au nickel pour former des composés bien définis qui n'ont pas la même réactivité vis à vis de la soude.

C'est ainsi que le composé NiAl est réputé inattaquable par les solutions de soude. Les auteurs qui font état de cette passivité se réfèrent généralement à un article de SCHWAB et ZORN (50) qui ne mentionnent que deux composés NiAl_2 et NiAl . Or nous avons vu que les travaux plus récents n'admettent pas l'existence de NiAl_2 .

La réaction (2) ne traduit un fait expérimental que pour les alliages titrant moins de 42% de nickel, qui contiennent un mélange de NiAl_3 et de l'eutectique NiAl_3 solution solide. Cet eutectique peut exister en outre dans certains alliages ayant une composition globale supérieure à 42% de nickel mais dont le refroidissement a été trop rapide pour que l'équilibre soit atteint.

Etant donnée la très faible solubilité du nickel dans l'aluminium, l'attaque de la solution solide ne conduit pas à des quantités appréciables de nickel. Il convenait donc d'étudier l'attaque de chacun des composés intermétalliques dont la préparation a été décrite au chapitre I.

I - LES METHODES D'ATTAQUE

Les catalyseurs engendrés devant être soumis à une étude de structure, nous avons recherché un mode de préparation qui permette d'obtenir un nickel

aussi pur que possible, et qui ne modifie pas la teneur et la nature de l'hydrogène adsorbé. De plus il aurait été souhaitable de trouver une méthode d'attaque identique pour les 3 composés, de façon à rendre plus valable la comparaison de propriétés telles que l'activité catalytique et la teneur en hydrogène.

Le traitement envisagé doit donc :

- 1 - permettre d'attaquer aussi complètement que possible les phases métalliques,
- 2 - faire passer la majeure partie de l'aluminium à l'état d'aluminate alcalin soluble.

Un brevet récent (51) décrit un procédé qui permet d'éliminer totalement l'élément inactif de l'alliage attaqué par la soude en reliant ce dernier constamment ou temporairement au pôle positif d'une source de tension constante. La charge anodique favorise la dissolution de l'élément inactif. Ce procédé a l'inconvénient d'éliminer une partie de l'hydrogène et le catalyseur doit être réhydrogéné avant l'utilisation.

Nous avons parfois utilisé cette méthode mais pour nos études comparatives nous lui avons préféré une technique qui ne se différencie de celle de MENARD (52) que par le lavage final et le stockage.

On verse l'alliage en poudre dans un ballon contenant une solution de soude 6 N et que l'on peut refroidir si nécessaire. La réaction est plus ou moins vive suivant l'alliage utilisé ; la réaction terminée, on porte le contenu du ballon à l'ébullition pendant 2 heures. On laisse décanter le résidu solide, et élimine la solution obtenue. Le précité est lavé plusieurs fois avec une solution bouillante de soude 2 N. L'attaque est reprise à l'ébullition pendant 2 heures avec une nouvelle solution de soude 6 N. Après décantation et élimination de la solution alcaline, le résidu est lavé avec des solutions bouillantes de soude de concentrations décroissantes 2 N, $\frac{N}{2}$, $\frac{N}{8}$, $\frac{N}{32}$ puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Le pH de la dernière eau de lavage est en général très légèrement acide, voisin de 6 comme celui de l'eau distillée.

L'opération de lavage avec des solutions de concentrations décroissantes nous semble le meilleur moyen pour éviter qu'une hydrolyse de l'aluminate de sodium dépose de l'alumine sur le catalyseur.

II - LES METHODES D'ANALYSE

Le nickel Raney devant être conservé humide, le dosage pondéral de tous les éléments est assez délicat.

En dehors des impuretés proprement dites dont le taux a été réduit au minimum par le choix de métaux de haute pureté pour préparer les alliages, ainsi que par l'emploi d'eau distillée et de soude R.P. pour l'attaque alcaline, il peut y avoir dans le nickel Raney cinq éléments :

Nickel, aluminium, sodium, hydrogène, oxygène.

- a) le nickel, constituant principal, est essentiellement à l'état de métal. A cet état, il fixe par adsorption et sans doute aussi par "absorption" (dissolution, solution solide) de notables quantités d'hydrogène. Mais une fraction limitée de ce métal peut demeurer engagée dans la combinaison de départ avec l'aluminium. La présence d'oxyde de nickel paraît très improbable, sauf en cas d'oxydation par l'air.
- b) L'aluminium résiduel peut exister à l'état, soit de combinaison avec le nickel du fait d'une efficacité limitée de l'attaque sodique, soit d'aluminate de sodium, soit d'alumine. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence d'aluminium à l'état libre dans les catalyseurs préparés à partir de NiAl_3 , de Ni_2Al_3 ou d'un alliage 50-50.
- c) le sodium ne peut être présent que sous forme de soude résiduelle ou d'aluminate de sodium.
- d) l'hydrogène peut être soit fixé à la surface ou dans le réseau du nickel, soit engagé sous forme de groupes OH dans l'eau et les combinaisons oxygénées citées en b et c.
- e) l'oxygène ne peut exister que combiné à un ou plusieurs des trois éléments précédents.

1 - Dosage de sodium

Il est très délicat de doser séparément la soude et l'aluminate de sodium. Nous n'avons fait qu'un dosage global de l'élément sodium par photométrie de flamme (Appareil Coleman).

Nous avons remarqué que le nickel interférait dans cette détermination, aussi avons-nous préparé des solutions étalon de sodium additionnées de chlorure de nickel de manière à contenir une quantité d'ions Ni^{++} sensiblement égale à celle de la solution obtenue à partir de l'échantillon.

Nous avons ainsi constaté que les catalyseurs obtenus par la méthode décrite plus haut contiennent en général 0,2 milligramme de sodium par gramme. Cette valeur est en accord avec celle de MOREAU (22). Nous en déduisons que la quantité d'aluminate de sodium et de soude peut être considérée comme négligeable.

2 - Dosage de l'hydrogène

MENARD et TRAMBOUZE (14) ont montré que la totalité de l'hydrogène du nickel Raney ne peut être désorbée même par chauffage à 500°C sous un vide de 10^{-3} millimètre de mercure. Nous avons utilisé pour déterminer le volume d'hydrogène la méthode de désorption anodique décrite par ces mêmes auteurs.

L'opération consiste à placer une mince couche de catalyseur sur une plaque de platine formant l'anode d'un électrolyseur contenant une solution concentrée de soude. Quand on établit une différence de potentiel constante, l'hydrogène se dégage à la cathode, mais on n'observe aucun dégagement gazeux à l'anode. Si on enregistre l'intensité en fonction du temps on constate qu'il y a une légère décroissance de l'intensité, suivie d'une chute assez brutale, puis l'intensité devient constante. (figure 4).

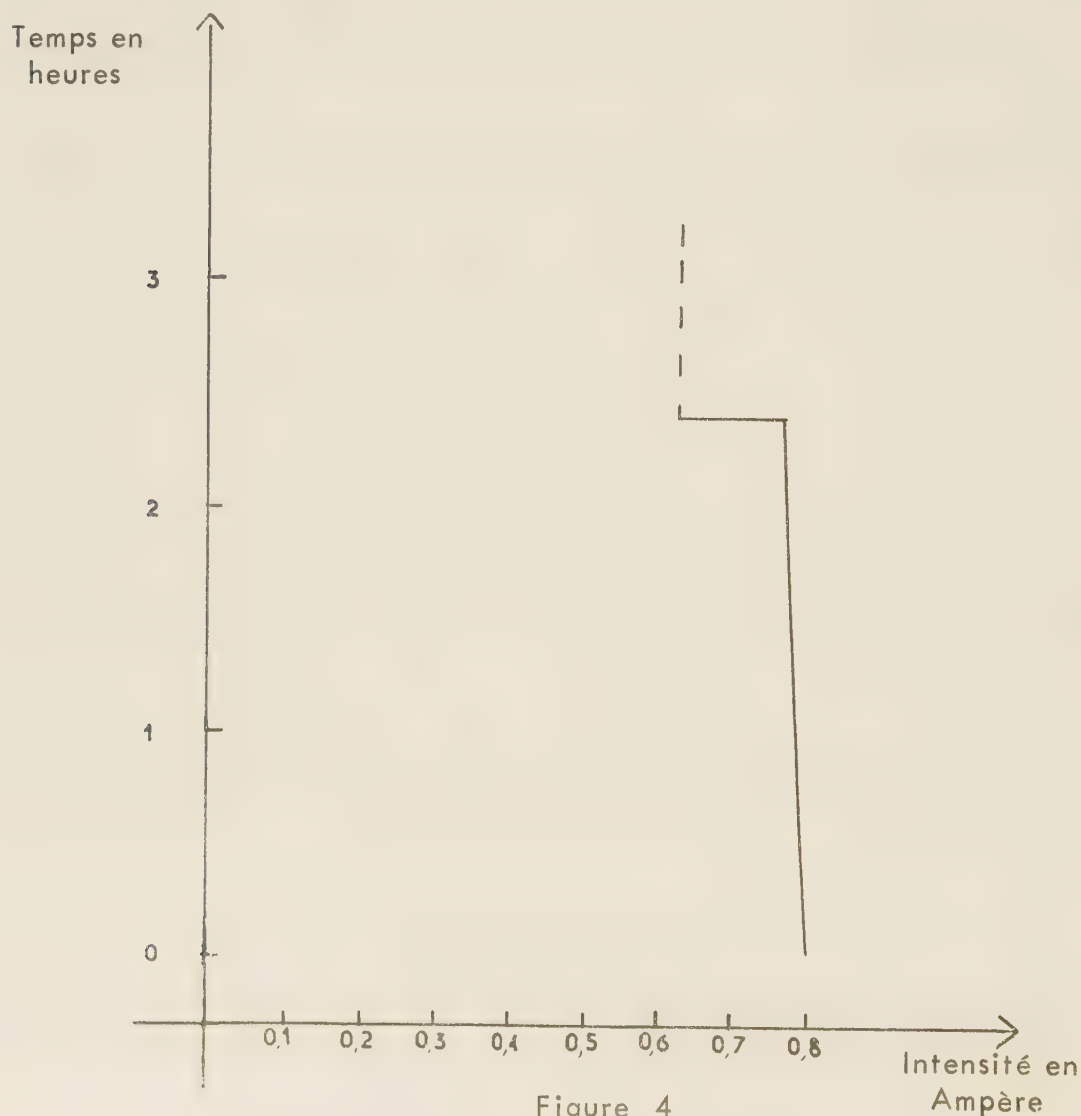


Figure 4

Oxydation anodique du nickel Raney

La chute brutale d'intensité correspond à l'apparition de la première bulle d'oxygène. Signalons qu'à partir de ce moment la mesure peut être perturbée par le dégagement d'oxygène à l'anode qui entraîne la poudre.

MENARD et TRAMBOUZE (14) ont montré que l'oxygène qui ne se dégage pas, sert à oxyder l'hydrogène. On peut donc, pour mesurer la quantité d'hydrogène dans le catalyseur, soit recueillir tout l'hydrogène qui se dégage à la cathode entre le moment où l'on établit la différence de potentiel et celui où apparaît la première bulle, soit calculer la quantité de coulombs débités dans la même période et en déduire la quantité d'hydrogène qui devrait s'être dégagée.

Les deux méthodes ont été utilisées et donnent des résultats en parfaite concordance ; ceci laisse supposer que le rendement faradique est assez voisin de 100%.

Remarque

Cette méthode de dosage ne convient pas aux catalyseurs obtenus par attaque partielle, car l'attaque reprend dès qu'on les immerge dans une solution diluée de soude. Mais les résultats de MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING (17) et de TARAMA et KUBOMATSU (20) tendraient à prouver, à notre avis, que la plupart des méthodes de dosage de l'hydrogène dans le nickel Raney ne s'appliquent qu'à des catalyseurs ne contenant plus d'aluminium, sauf si cet aluminium est lié au nickel de façon telle que la combinaison soit stable en milieu alcalin.

3 - Dosage du nickel et de l'aluminium

A priori, trois façons d'opérer peuvent être envisagées :

A) Faire sécher une certaine quantité de catalyseur et déterminer le pourcentage de nickel et d'aluminium contenu dans l'échantillon. Lors du séchage le nickel pyrophorique est porté à une température plus ou moins élevée, l'hydrogène brûle, mais il se forme aussi de l'oxyde de nickel (nous avons pu déceler ce composé par diffraction X) il peut donc y avoir également une oxydation de l'aluminium résiduel. Cette méthode ne permet pas d'établir la différence entre l'aluminium lié au nickel et l'aluminium sous forme d'alumine.

L'analyse d'un nickel Raney préparé à partir de Ni Al_3 fournit par cette méthode le résultat suivant :

Ni	81,9	%
Al	2,25	%
Total	84,15	%

Il reste donc 15,85% d'indéterminés. Même si l'on suppose que tout

l'aluminium est sous forme d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$, il y aurait 6,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$, il resterait 11,6 % d'indéterminés. Cet exemple précis est en accord avec de nombreuses autres déterminations par ce procédé.

B) Rendre le nickel non pyrophorique par oxydation anodique et effectuer le dosage du nickel, de l'aluminium et de l'alumine sur le catalyseur séché ainsi obtenu.

Ce procédé présente deux inconvénients :

- Il ne s'applique pas aux catalyseurs résultant d'une attaque sodique incomplète, qui peuvent subir un complément d'attaque.

- Le nickel oxydé anodiquement retient des quantités d'eau importantes qui ne s'éliminent que par un chauffage prolongé sous vide à une température supérieure à 100 °C. Après ce traitement de désorption, le nickel n'est toujours pas pyrophorique au sens strict du terme, mais il s'échauffe spontanément quand il est remis à l'air.

C) Prendre un échantillon de nickel Raney humide et déterminer sur cet échantillon non pesé les poids respectifs de nickel, d'alumine et d'aluminium.

Nous avons choisi cette méthode car elle nous permet de déterminer avec le maximum de précision le degré d'attaque de l'alliage de départ.

a) Mode opératoire

Le mode opératoire s'inspire d'un procédé dû à WERNER (53) de dosage de l'alumine dans l'aluminium, lui-même adapté par MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING (17) au dosage de l'alumine et de l'aluminium dans le nickel Raney ; nous l'avons modifié en fonction de nos propres observations.

Le catalyseur stocké dans l'eau distillée est lavé plusieurs fois avec du méthanol anhydre. Une prise d'essai contenant environ un gramme de catalyseur est versée dans 50 centimètres cubes d'une solution méthanolique de brome à 10% en volume. Le catalyseur est attaqué à froid plus ou moins vivement suivant l'échantillon, l'attaque cesse d'ailleurs rapidement et il faut chauffer à reflux pendant huit heures pour la terminer. Tout le nickel et l'aluminium passent en solution, il reste l'alumine. MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING trouvent que le nickel n'est pas entièrement attaqué dans ces conditions. Ils séparent le nickel résiduel de l'alumine par une autre technique. N'ayant jamais décelé de nickel dans nos précipités d'alumine, nous n'avons pas effectué cette deuxième séparation. Après filtration sur filtre sans cendre et lavage à l'alcool méthylique le résidu d'alumine est calciné à 1000°C et pesé à l'état de Al_2O_3 .

Le filtrat est acidifié par 5cm³ d'acide sulfurique concentré, additionné de 100 cm³ d'eau distillée et porté à l'ébullition jusqu'à ce que la solution initialement brune devienne verte. On élimine ainsi le brome et l'alcool méthylique.

D'après KLING et LASIEUR (54) il est impossible de séparer l'aluminium du nickel par précipitation de l'alumine à pH contrôlé. Nous avons donc séparé le nickel par électrolyse (55a) et dosé l'aluminium par précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans la solution électrolysée (55b).

Nous avons contrôlé les résultats du dosage par électrolyse en dosant le nickel par l'E D T A en présence de murexide (55c), l'aluminium étant complexé par des ions tartriques. Les deux dosages sont en parfait accord.

Le dosage de l'aluminium par l'E D T A (55d) est possible sur la solution débarrassée du nickel par électrolyse. Les résultats sont un peu inférieurs à ceux obtenus par gravimétrie.

L'alumine étant hygroscopique il est possible que nos résultats soient erronés par excès.

b) Précision

Pour nous assurer que l'alumine n'était pas partiellement attaquée nous avons préparé le mélange synthétique suivant : 0,2g de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0,2g d'aluminium, 0,6g de nickel, et nous avons dosé l'alumine.

Le précipité d' Al_2O_3 pesait 0,139mg, la quantité d' Al_2O_3 correspondant à 0,2g d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est de 0,131mg.

L'erreur par excès peut provenir d'une part de la cause déjà signalée et d'autre part des impuretés insolubles contenues dans le nickel et l'aluminium.

Une analyse qualitative spectrographique du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique d'un nickel Raney nous a montré trois éléments en quantité appréciable : le silicium, le bore et l'aluminium (sous forme d'alumine).

c) Résultats

Pour obtenir une composition centésimale du catalyseur il faut donc négliger le sodium et l'hydrogène, mais aussi faire une hypothèse sur l'état de l'alumine. Nous verrons par la suite que la plus grande partie de l'alumine nous a semblé être sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nous avons donc établi nos compositions centésimales relativement aux trois constituants : $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ni, Al.

III - PREPARATION DU CATALYSEUR

1 - A partir de Ni Al_3

- Attaque complète

Le procédé décrit plus haut fournit un catalyseur ne contenant pratiquement plus d'aluminium combiné au nickel et très peu d'alumine. La composition des catalyseurs obtenus varie dans les proportions suivantes.

Ni : 97,1 à 99%
Al lié au Ni : 2,7 à 0,8%
ALUMINE : environ 0,2%

- Essai d'attaque partielle

L'attaque à froid du composé NiAl_3 en poudre par la soude 6 N est extrêmement violente, même en refroidissant énergiquement par un courant d'eau. Quand la réaction est suffisamment calmée pour pouvoir laver le catalyseur par décantation, le solide obtenu titre environ 6% d'aluminium lié au nickel, l'attaque se poursuivant d'ailleurs pendant la plus grande partie du lavage.

Nous avons préparé des catalyseurs à partir des aiguilles de NiAl_3 non pulvérisées. L'attaque est plus lente, mais se développe de la surface vers l'intérieur des cristaux. La partie attaquée se désagrége et on obtient une poudre de catalyseur et des cristaux de NiAl_3 superficiellement attaqués.

Nous avons pensé pouvoir obtenir une attaque contrôlée en remplaçant la soude par le carbonate de sodium. Le même procédé d'attaque est utilisé, en remplaçant la solution de soude par une solution de carbonate de sodium. Le catalyseur obtenu n'a pas l'aspect habituel du nickel Raney et n'est pas pyrophorique. Il se présente sous la forme d'une poudre grise contenant une quantité importante d'alumine. La diffraction X montre que cette alumine est certainement sous plusieurs formes distinctes. La complexité de ce catalyseur dont l'activité est d'ailleurs assez faible rend impossible une étude comparative valable avec des catalyseurs obtenus par lixiviation à la soude. CSUROS et PETRO (56) ont montré que l'attaque par une solution de carbonate de sodium pouvait conduire à des catalyseurs ayant une activité supérieure à ceux préparés par attaque à la soude. Une étude plus complète de la publication nous a montré qu'ils faisaient suivre l'attaque par le carbonate de sodium d'un second traitement par la soude ou la potasse à 100°C pendant 20 minutes. Ce traitement ne peut être effectué dans notre cas, car l'attaque NiAl_3 serait alors complète.

2 - A partir de Ni_2Al_3

L'attaque à froid de ce composé par la soude 6 N est extrêmement lente. Il est nécessaire de chauffer dès le début pour avoir une attaque appréciable. Le catalyseur obtenu après deux attaques de 2 heures à la soude 6 N bouillante contient des proportions variables d'aluminium lié au nickel. Nous avons vérifié que cet aluminium n'était pas sous la forme de NiAl .

Il est très facile de mener à bien une attaque contrôlée de ce com-

posé par interruption du chauffage et lavage rapide. En particulier nous avons pu obtenir un catalyseur dont aucune des particules n'était attirable à l'aimant et qui manifestait cependant dans l'hydrogénation de l'acétone en milieu neutre une activité à peine inférieure à celle d'un catalyseur préparé par une attaque complète de NiAl_3 . Nous reviendrons fréquemment dans la suite de notre exposé sur ce type de catalyseur dont la présence possible dans une masse de contact issue d'un alliage industriel pourrait fournir des explications plausibles à de nombreuses anomalies magnétiques, structurales et catalytiques.

3 - A partir de NiAl

Nous avons déjà vu que ce composé est réputé inattaquable par la soude. Il existe mélangé à Ni_2Al_3 dans les alliages titrant entre 60 et 64% de nickel, constitue la phase unique des alliages renfermant 64 à 78% de nickel, et se trouve mélangé à Ni_3Al pour des teneurs comprises entre 78 et 84%. Mais il peut exister en quantité importante dans des alliages à moins de 60% en nickel, s'ils n'ont pas atteint l'équilibre. MOREAU (22) signale qu'il n'a pas pu obtenir par fusion des alliages titrant plus de 42% de nickel totalement exempt de NiAl .

Ce composé ne conduit pas à du nickel Raney et constitue une partie inerte dans le catalyseur, c'est pourquoi les alliages utilisés pour la préparation industrielle du nickel Raney ne titrent généralement pas plus de 50% de nickel.

Nous avons essayé de préparer du nickel Raney à partir de ce composé en lui faisant subir une attaque anodique telle qu'elle est décrite dans le brevet déjà cité (51). Ce procédé n'ayant donné aucun résultat, nous avons essayé une attaque prolongée dans la soude bouillante pour nous assurer de sa passivité totale. Si cette opération se fait sans agitation le composé reste au fond du ballon et aucune attaque n'est décelable. Par contre, si la solution d'attaque est énergiquement agitée nous avons constaté qu'après 80 heures de traitement une faible quantité commence à être attirée par l'aimant. Notre composé de départ étant rigoureusement exempt de Ni_2Al_3 , nous en avons déduit que NiAl était très légèrement attaqué par la soude Na bouillante.

Si ce résultat ne présente aucun intérêt pour la préparation de catalyseurs, il peut être intéressant en ce qui concerne la nature et le rôle de l'aluminium résiduel du nickel Raney. En effet, s'il est très facile de déceler des traces de Ni_2Al_3 dans du nickel ou dans NiAl par un cliché de diffraction X, il est difficile, par le même procédé, de déceler des traces de NiAl dans Ni_2Al_3 ou dans un catalyseur issu de Ni_2Al_3 .

4 - A partir de Ni_3Al

Nous avons déjà signalé qu'il nous avait été impossible de préparer du nickel Raney à partir de ce composé. Comme nous n'avons pas obtenu cette

phase sous la forme d'une poudre très fine, nous ne pouvons pas affirmer qu'elle soit rigoureusement inattaquable. Il aurait été particulièrement intéressant de pouvoir préparer du nickel Raney à partir de ce composé. En effet, en comparant les quantités d'hydrogène contenues dans un catalyseur issu de NiAl_3 et dans un catalyseur issu de Ni_3Al il aurait été facile de voir si comme le supposent de nombreux auteurs l'hydrogène prend la place de l'aluminium au cours de la préparation du nickel Raney.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE

I - GENERALITES

La forme structurale habituelle du nickel cubique à faces centrées. Cette structure est stable à toute température. La transformation magnétique $\text{Ni}_\alpha \longrightarrow \text{Ni}_\beta$ au point de Curie n'entraîne aucun changement de structure.

Cependant en 1927 BREDIG et ALLOLIO (35) ont signalé l'existence d'un nickel hexagonal compact avec

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} = 2,684 \text{ \AA}$$

En supposant un rapport $\frac{c}{a}$ de 1,633 habituel pour ce système, ils donnent pour c la valeur de 4,382 Å. La densité calculée d'après ces dimensions est de 7,04.

Deux ans plus tard, par diffraction électronique G.P. THOMSON (57) observe un nickel hexagonal dont les dimensions de la maille sont

$$a = 2,474 \text{ \AA} \qquad c = 4,06 \text{ \AA} \qquad \frac{c}{a} = 1,64$$

La densité calculée est de 8,86 en bon accord avec la densité du métal ordinaire comprise entre 8,76 et 8,96. THOMSON pense que le solide de BREDIG et ALLOLIO est un hydrure de nickel. Pour lever cette objection BREDIG et SCHWARZ von BERGKAMPF (58) préparent du nickel hexagonal en atmosphère d'hydrogène et en atmosphère d'azote et trouvent pour les deux échantillons des dimensions de mailles assez concordantes :

$$a = 2,66 \text{ \AA} , \quad c = 4,29 \text{ \AA} , \quad \frac{c}{a} = 1,61 \text{ pour l'échantillon préparé dans l'hydrogène ,}$$

$a = 2,60 \text{ \AA}$, $c = 4,15 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,60$ pour celui préparé dans l'azote.

COLOMBANI et WYART (59) FINCH, WILLIAM et YANG (60) ont aussi signalé cette forme hexagonale.

LE CLERC et MICHEL (61) ont préparé une forme hexagonale du nickel en laissant séjourner longuement dans l'oxyde de carbone du nickel cubique à faces centrées obtenu par réduction de l'oxyde de nickel. Le nickel ainsi préparé n'est plus attirable à l'aimant ; la diffraction X donne pour dimensions de la maille :

$a = 2,65 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,63$

JACK (62) en étudiant les systèmes Ni-N et Ni-C a retrouvé la structure hexagonale signalée par les auteurs précédents et a déterminé avec précision la maille hexagonale qui est presque la même pour les nitrures et les carbures :

$a = 2,6677 \text{ \AA}$, $c = 4,3122 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,6165$

TRILLAT, TERTIAN, TERAQ et LECOMTE (63) ont chauffé du nickel dans l'ammoniac entre 150 et 175°C et obtenu du nickel cubique à faces centrées dont la maille est fortement dilatée ($a = 3,72$ au lieu de $3,52 \text{ \AA}$). Après chauffage dans les mêmes conditions à une température comprise entre 175 et 200°C ils observent la phase cubique dilatée et une phase hexagonale. Enfin un chauffage entre 200 et 500°C conduit à une structure hexagonale correspondant à celle de BERNIER (64) pour le composé Ni_3N .

TEODORESCU et GLODEANU (65) ont observé une transformation partielle ou totale du nickel cubique à faces centrées en nickel hexagonal en bombardant sous vide des couches minces de métal par des neutrons rapides. Ces mêmes auteurs constatent que dans l'oxygène cette transformation ne se produit presque pas et attribuent le fait à l'existence d'une couche d'oxyde.

Malgré ces derniers travaux l'existence de la variété hexagonale du nickel est très controversée, la plupart des formes hexagonales pouvant s'expliquer par la formation de composés ou de solutions solides entre le nickel et le carbone, l'azote ou l'hydrogène.

C'est ainsi que les distances réticulaires données par BREDIG et ALLOLIO (35) pour le nickel hexagonal et celles de TRILLAT, TERTIAN, TERAQ et LECOMTE (63) pour le composé Ni_3N sont en assez bon accord comme le montre le tableau I. Signalons simplement que, BREDIG et ALLOLIO ont attribué leur dernière raie au plan 004 alors qu'elle coïncide parfaitement avec celle du plan 201, beaucoup plus intense.

TABLEAU I

Données de BREDIG et ALLOLIO				Données de TRILLAT et aléa		
Intensité	hkl	Distances en Å		Intensité	d en Å	hkl
		observées	calculées			
3	100	2,324	2,33	F	2,30	100
4	002	2,189	2,19	F	2,16	002
10	101	2,060	2,06	TF	2,03	101
5	102	1,596	1,595	F	1,58	102
3	110	1,349	1,343	F	1,33	110
5	103	1,240	1,237	F	1,22	103
1	112	1,148	1,145	F	1,14	112
1	004	1,110	1,095	F	1,11	201
				t f	1,08	004

Il est toutefois important de signaler que même si la structure hexagonale du nickel pur n'existe pas, le nickel Raney est susceptible d'avoir une structure hexagonale du fait de sa teneur en hydrogène.

Ce catalyseur pouvant a priori être constitué d'un nombre assez important de composés cristallisés, il nous a paru utile de dresser un tableau des distances réticulaires des composés qui ont été décelés dans ce produit. Pour être complet, ce tableau devrait comporter les différentes alumines, le nickel hexagonal et Ni_3Al , ce qui l'aurait surchargé.

Les données sont celles qui figurent dans les fiches A.S.T.M. ; à côté de la distance réticulaire nous avons noté entre parenthèses l'intensité relative de la raie. Nous avons mis sur une même ligne les raies de deux ou plusieurs composés différents si elles sont suffisamment voisines pour être difficilement séparables (tableau Ibis).

L'examen de ce tableau montre qu'il est malaisé de déceler des traces de NiAl dans Ni_2Al_3 ou dans un catalyseur conservant la structure hexagonale de Ni_2Al_3 . La difficulté est encore accrue par le fait que les distances réticulaires données correspondent aux composés rigoureusement stoechiométriques, mais varient légèrement quand on s'écarte de cette composition.

TABLEAU 1 bis

Al	Ni C.F.C.	Al ₃ Ni	Al ₃ Ni ₂	AlNi	NiO
		4,02 (40) 3,89 (70) 3,68 (50)	4,88 (11)		
		3,44 (100) 3,01 (60)	3,49 (12)		
		2,71 (3) 2,55 (30) 2,46 (40) 2,40 (20)	2,84 (10)	2,87 (40)	
2,338 (100)		2,26 (5) 2,18 (70) 2,16 (80) 2,07 (100) 2,01 (40) 2,00 (90) 1,97 (70) 1,93 (100) 1,88 (30) 1,84 (30) 1,76 (20)			2,41 (91)
2,024 (47)	2,034 (100)		2,01 (100)	2,02 (100)	2,088 (100)
	1,762 (42)		1,86 (7)		
1,431 (22)			1,78 (3) 1,64 (3) 1,48 (3) 1,42 (20) 1,32 (2) 1,28 (3)	1,655 (20) 1,434 (20)	1,476 (57)
	1,246 (21)			1,285 (10)	1,259 (16)
1,221 (24)			1,22 (2) 1,19 (2)		1,206 (13)
1,169 (7)			1,16 (65 B) 1,13 (3) 1,05 (9) 1,03 (4) 1,01 (33 B) 0,983 (3)	1,171 (70)	
	1,0624 (20)				1,044 (8)
1,0124 (2)	1,0172 (7)			1,015 (20)	
0,9289 (8) 0,9055 (8)					0,9582 (7) 0,9338 (21)
	0,8810 (4)				0,8527 (17)
0,8266 (8)	0,8084 (14) 0,7880 (15)				0,8040 (7)

II - ETUDE PAR DIFFRACTION X

1 - Appareillage - Nous disposions initialement de l'ensemble suivant :

- un générateur de rayons X Beaudoin,
- un banc d'optique Beaudoin,
- des chambres Beaudoin.

Cet ensemble nous a permis d'effectuer des enregistrements photographiques des alliages de départ et des catalyseurs obtenus.

Ces premiers résultats nous ont conduits à employer un ensemble permettant d'enregistrer les raies de diffraction au compteur proportionnel. L'appareil utilisé comprend les éléments suivants :

- un générateur C.G.R. "dictyobloc" à tube scellé,
- un monochromateur à lame courbe système Guinier,
- un goniomètre Berthold,
- un compteur proportionnel,
- un rack d'amplification et un enregistreur MECI.

2 - Etude par enregistrement photographique

Il nous a paru fondamental d'éviter toutes causes susceptibles de modifier la structure initiale du catalyseur. En particulier nous n'avons pas employé le procédé consistant à préparer les aiguilles en mélangeant le nickel Raney à un ciment, une colle ou une résine.

Pour préserver le catalyseur de l'action de l'air pendant le temps de pose nous l'avons introduit humide dans un tube capillaire en quartz de 0,3 mm de diamètre intérieur et de 1/100 de mm d'épaisseur de paroi. Ces tubes sont très fragiles, aussi nous avons utilisé par la suite des tubes en verre de LINDEMANN de 0,5 mm de diamètre.

Dans les deux cas le remplissage avec un catalyseur humide est très difficile et nous avons été obligés de broyer très soigneusement le catalyseur au mortier d'agate. Le remplissage n'est pas homogène et le catalyseur n'est pas aussi tassé qu'il serait nécessaire. Néanmoins nous avons pu obtenir toute une série de clichés de catalyseurs issus d'alliage 50 - 50, de NiAl_3 et de Ni_2Al_3 .

Une série d'expériences préliminaires effectuées avec du nickel Mond en poudre, du NiAl_3 , du Ni_2Al_3 et du NiAl nous a permis de contrôler le diamètre des chambres et la pureté des trois composés intermétalliques cités.

Nous avons vérifié la pureté de NiAl_3 en nous assurant de l'absence de la raie la plus intense de l'aluminium qui correspond à une distance réticulaire de 2,338 Å. Signalons qu'étant donné leur mode de préparation, il est impossible que nos échantillons contiennent Ni_2Al_3 .

L'absence de NiAl_3 dans Ni_2Al_3 a été vérifiée par l'absence des 2 raies à 3,44 et 2,07 Å. Par contre il nous a été impossible d'affirmer à partir de ces clichés que le composé Ni_2Al_3 était rigoureusement exempt de NiAl . Les examens au microscope métallographique qui révélaient une phase unique ont pu être confirmés ultérieurement par l'étude au diffractomètre.

Etant donné son grand domaine d'existence, nous n'avons pas eu de problèmes pour le contrôle de l'homogénéité de la phase NiAl , néanmoins nous avons remarqué des variations importantes des distances réticulaires d'un échantillon à un autre.

Résultats de l'étude des catalyseurs

Les catalyseurs obtenus par une attaque complète d'un alliage 50 -50, de NiAl_3 ou de Ni_2Al_3 sont tous constitués d'une phase unique cubique à faces centrées, dont les distances réticulaires correspondent à celles données par les fiches A.S.T.M.

Sur la plupart des clichés, seules les cinq premières raies se détachent nettement du fond continu. Les distances réticulaires varient suivant les mesures.

La raie correspondant au plan 400 n'a jamais pu être observée, mais sur quelques clichés nous avons repéré 2 doublets correspondants aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ des plans 331 et 420.

TABLEAU II

Distances en Å	Plan
2,02 à 2,04	111
1,75 à 1,76	200
1,24 à 1,255	220
1,056 à 1,063	311
1,016 à 1,018	222

Le tableau II montre que la précision sur les distances réticulaires est moins bonne pour la 5ème raie que pour les précédentes. Or en général ce sont les déterminations aux grands angles qui donnent le plus de précision. Nous attribuons cette anomalie, ainsi que l'imperfection des clichés, soit à une mauvaise cristallisation, soit au fait que les cristallites élémentaires sont de dimensions très réduites. Ces deux causes pouvant d'ailleurs intervenir simultanément.

Par la même technique nous avons étudié un catalyseur préparé par attaque incomplète de Ni_2Al_3 . Il n'est pas attirable à l'aimant mais présente une certaine activité catalytique. Le diagramme obtenu est celui de Ni_2Al_3 où manquent plusieurs raies comme le montre le tableau III.

Les raies manquantes étant les raies les moins intenses il est probable qu'il n'y a pas eu de changement de structure, mais que la désorganisation progressive du réseau cristallin rend de plus en plus difficile l'observation des raies peu intenses.

TABLEAU III

Raies observées	d calculée	Plan
4,95	4,88 (11)	001
3,50	3,49 (12)	100
2,855	2,84 (10)	101
2,02	2,01 (100)	102 110
?	1,86 (1)	111
?	1,78 (3)	200
?	1,64 (3)	003 201
?	1,48 (3)	103
1,42	1,42 (20)	202
?	1,32 (2)	210
?	1,28 (3)	113 211
?	1,22 (2)	004
?	1,19 (2)	203
1,16	1,16 (65)	104, 212, 300
?	1,13 (3)	301
?	1,05 (9)	114 302
?	1,03 (4)	213
1,01	1,01 (33)	204 220

De toute façon ce catalyseur ne présente aucune similitude de structure avec le nickel Raney hexagonal signalé par TERMINASOV et BELETSKII (34).

Dans leur publication ces auteurs ne donnent pas les distances réticulaires mais la valeur de $\sin^2 \theta$ et les dimensions de la maille déduites de la position de chacune des raies. A partir de ces deux ensembles de données nous avons calculé les distances réticulaires réunies dans les tableau IV. La comparaison des tableaux III et IV montre que si l'on fait abstraction de la raie à 2,02 Å que l'on retrouve dans tous les composés étudiés il n'y a aucune similitude entre les deux produits.

TABLEAU IV

Distances réticulaires de TERMINASOV et BELETSKII		
Plan	d d'après $\sin^2 \theta$	d d'après a et c
100	2,216	2,22
101	2,013	1,015
102	1,534	1,546
003	1,39	1,414
110	1,282	1,288
111	1,21	1,215
103	1,153	1,162

L'étude précédente ne nous a donc pas permis de mettre en évidence une variété hexagonale du nickel. Cette forme, si elle existe dans le nickel Raney, ne peut être mise en évidence que si le catalyseur est rigoureusement à l'abri de toute oxydation. Il nous a donc paru indispensable de vérifier que le métal ne subissait pas une transformation structurale dans le tube capillaire. Nous avons recherché un dispositif expérimental qui permette de diminuer le temps de pose et de contrôler, après étude, que le catalyseur est toujours suffisamment humide.

Il était souhaitable que le dispositif adopté nous donne plus de sensibilité, une plus grande précision dans la détermination de la position des raies et permette une mesure de l'intensité des raies.

L'emploi d'un diffractomètre équipé pour l'observation en transmission nous a paru la meilleure solution.

3 - Etude au diffractomètre

Le diffractomètre est de plus en plus couramment utilisé, dans les études de structure aux rayons X, mais implique habituellement le montage par réflexion. L'échantillon est préparé en tassant la poudre dans une cuvette avec un liant pour obtenir une surface aussi plane que possible (66 a). Le montage par transmission est rarement utilisé sauf dans l'étude de la diffusion centrale (66 b).

A) Principe

Le faisceau issu de la source de rayons X se réfléchit sur un monochromateur à lame courbe, traverse l'échantillon situé au centre du goniomètre et converge en un point F du cercle goniométrique. La fente d'un compteur GEIGER MULLER se déplace sur ce cercle avec une vitesse angulaire ω , tandis que l'échantillon situé au centre du goniomètre tourne sur lui-même avec une vitesse angulaire $\frac{\omega}{2}$. Quand l'échantillon a tourné d'un angle θ , qui pour la radiation et l'échantillon utilisés satisfait la loi de BRAGG $2 d \sin \theta = \lambda$, le rayon diffracté correspondant fait un angle 2θ avec la radiation incidente, et est focalisé sur la fente du compteur (figure 5).

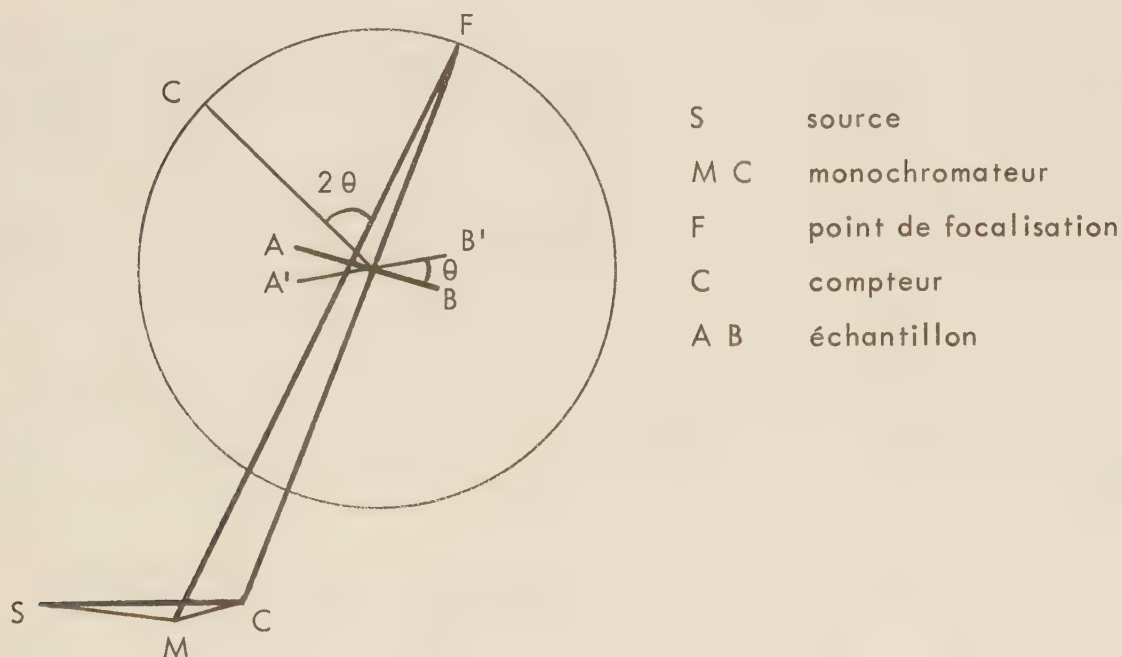


Figure 5

Schéma du montage par transmission.

Règlage

En l'absence de l'échantillon on repère la position du point F en enregistrant l'intensité du faisceau. Au maximum d'intensité on fait correspondre le zéro de l'échelle du goniomètre. L'échantillon est alors disposé de façon à ce qu'il soit rigoureusement perpendiculaire au faisceau direct. La position du point F ne doit pas varier pendant cette opération.

B) Préparation de l'échantillon

La poudre est tassée uniformément entre deux rondelles de béryllium de 2,5 cm de diamètre et de 0,2 mm d'épaisseur. Une couronne d'acier de 2,7 cm de diamètre placée entre les deux rondelles permet de régler l'épaisseur de poudre à la valeur désirée. L'ensemble est alors serré dans un porte échantillon qui entre à frottement doux dans une cavité du support placé au centre du goniomètre.

Ce dispositif permet de faire des clichés en plaçant le solide totalement à l'abri de l'air. Nous avons augmenté encore l'étanchéité en collant les deux rondelles de béryllium sur la couronne d'acier. Après neuf heures d'exposition au rayonnement X, le catalyseur est retiré pratiquement aussi humide qu'il avait été introduit.

Remarque

L'obtention d'un diagramme complet peut être assez longue. La durée de 9 heures signalée plus haut est supérieure à celle de nos enregistrements photographiques. Il semble donc que cette méthode n'ait pas diminué le temps de pose comme nous le recherchions. En fait cette durée de 9 heures correspond à un enregistrement à vitesse lente dans un grand domaine angulaire. Par contre il est possible de vérifier très rapidement la présence ou l'absence de raies dont la position a été calculée à l'avance. Par exemple pour vérifier l'absence de la raie 100 du nickel hexagonal située selon les auteurs entre 2,33 et 2,22 Å, il faut 6 minutes d'enregistrement, tout en disposant d'une certaine marge puisque l'on explore ainsi 2 degrés, soit par exemple de 19 à 21°, ce qui correspond d'après la relation de BRAGG à des distances réticulaires comprises entre 2,366 et 2,149 Å.

C) Inconvénients

Le montage présente cependant quelques inconvénients :

1° - Il ne permet pas de travailler aux grands angles de BRAGG. Le schéma de la figure 5 montre qu'en théorie on pourrait enregistrer le faisceau diffracté suivant un angle 2θ légèrement inférieur à 180° , c'est à dire juste avant que le compteur n'arrête le faisceau incident.

En fait nous n'avons jamais dépassé $2\theta = 116^\circ$ soit $\theta = 58^\circ$ ce qui correspond pour la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre à une distance réticulaire de 0,9 Å.

La première limitation vient du porte échantillon dont les parois font obstacle au rayonnement incident ou réfracté à partir d'un certain angle.

Nous avons manipulé initialement avec un porte échantillon conçu pour la diffusion centrale et nous ne pouvions dépasser un angle $\theta = 37^\circ$. En transformant le porte échantillon nous sommes arrivés à ne pas être gênés avant 60° et cette limite pourrait être encore reculée.

La deuxième limitation provient du fait qu'aux grands angles les raies sont moins intenses et très élargies. La diminution de l'intensité des raies s'explique si l'on considère que la quantité de matière traversée par le rayonnement X croît avec l'angle d'incidence et que l'adsorption du rayonnement est une fonction exponentielle de l'épaisseur. Ceci s'ajoute au fait que les dernières raies du nickel ont des intensités relatives faibles.

Le phénomène de l'élargissement des raies dans le montage par transmission a été étudié par B. SIMON et R. KERN (67) en se limitant aux influences suivantes : épaisseur de l'échantillon (absorption), planéité de l'échantillon (divergence horizontale), effet de hauteur du faisceau incident et de la fente d'analyse.

Nous n'avons pas fait de vérification expérimentale de ces divers facteurs d'autant plus qu'à l'exception des alliages de départ bien cristallisés, l'influence de l'échantillon aurait été prépondérante par rapport à celle de l'appareillage. Signalons toutefois qu'un changement assez net dans le profil de la raie a été observé.

Aux petits angles ($9^\circ < \theta < 30^\circ$) la raie est légèrement dissymétrique par rapport au maximum, aux environs de 45° les raies sont beaucoup plus larges, mais la dissymétrie a changé de sens ainsi que le montre le schéma de la figure 6.

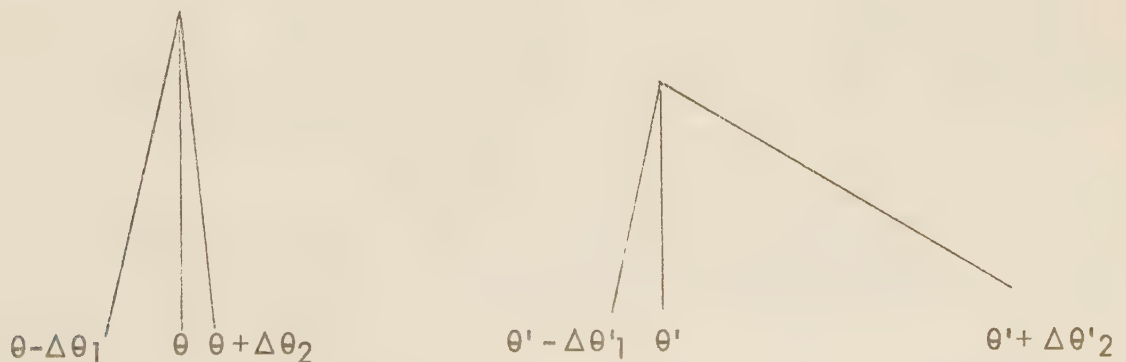


Figure 6 - Profil des raies de diffraction

La précision sur la détermination de θ est diminuée aux grands angles car dans le cas d'une raie dissymétrique la valeur de θ ne correspond pas à la valeur du maximum de la raie.

2° - Malgré les observations de GRIFFOUL, RABILLON, GUINIER (68) qui ont constaté que le montage par transmission donne un accord très satisfaisant entre les intensités calculées et expérimentales, nous avons remarqué des variations d'intensité relative d'une raie déterminée pour différents diagrammes effectués sur un même produit. SIMON et KERN font remarquer que la partie irradiée de la préparation est fonction de l'angle 2θ et qu'il peut en résulter des erreurs importantes dans la mesure de la valeur de l'intensité diffractée si la préparation n'est pas rigoureusement homogène. Pour essayer de compenser la non homogénéité de nos échantillons, nous avons au début fait tourner le porte échantillon dans le plan de la préparation. Nous n'avons remarqué aucune amélioration et nous avons abandonné ce dispositif car la force centrifuge modifiait la répartition initiale de la poudre.

3° - Un troisième inconvénient vient de la présence des rondelles entre lesquelles est serré le produit. Nous avons adopté le béryllium car ce corps absorbe très peu les rayons X même sous une épaisseur relativement importante. Il arrive cependant qu'une ou plusieurs raies du béryllium soient suffisamment voisines des raies du corps à étudier pour en gêner l'observation ou la masquer complètement.

Le tableau V montre les cas où il peut y avoir chevauchement des raies.

TABLEAU V

d en Å du Be	d en Å des composés étudiés
1,97	1,97 NiAl ₃
1,79	1,78 Ni ₂ Al ₃ et 1,762 Ni C.F.C.
1,73	
1,33	1,32 Ni ₂ Al ₃
1,14	1,15 Ni hexagonal ?
1,02	1,01 Ni ₂ Al ₃ ; 1,015 NiAl ; 1,017 Ni C.F.C.
0,98	0,98 Ni ₂ Al ₃
0,96	

On peut considérer que les raies du béryllium n'ont pas été trop gênantes dans notre étude. Le métal qui aurait pu le remplacer, l'aluminium, était évidemment prohibé, puisqu'il était recherché comme impureté dans NiAl_3 et dans le nickel Raney. Nous aurions pu utiliser un corps amorphe ne donnant pas de raie, mais le fond continu plus important aurait été particulièrement gênant dans l'étude d'un catalyseur mal cristallisé.

D) Recherche de l'épaisseur optimale de l'échantillon

Nous avons remarqué expérimentalement l'influence prépondérante de cette donnée, sur la qualité du diagramme obtenu, en particulier en ce qui concerne l'apparition des raies de faible intensité. Aussi avons-nous cherché dans la bibliographie des indications susceptibles de définir l'épaisseur de l'échantillon (ou, ce qui revient au même, son facteur d'absorption ou de transmission) qui donnerait les meilleurs résultats. A notre connaissance, ce problème n'a pas été traité. Initialement, nous avons utilisé un facteur transmission de 0,70 ce qui impliquait une épaisseur de poudre inférieure à 0,2 millimètre.

Pour éviter des déterminations d'épaisseur d'une poudre plus ou moins tassée, avec une grande précision, nous avons toujours employé le facteur de transmission pour contrôler nos préparations.

Le facteur de transmission de 0,70 employé initialement a donné des résultats acceptables avec les échantillons d'alliages riches en aluminium tel que NiAl_3 , mais de mauvais résultats avec le nickel.

Nous avons déterminé expérimentalement que, pour le nickel Raney, un facteur de transmission voisin de 0,15 donnait les meilleurs résultats, alors que pour les alliages nickel-aluminium un facteur moyen de 0,25 était bien préférable à celui de 0,70 employé initialement.

Par contre, pour le béryllium des facteurs aussi faibles auraient conduit à une épaisseur donnant un élargissement trop important des raies.

Remarquons que dans les deux premiers cas, c'est le facteur de transmission de l'ensemble poudre - rondelles de béryllium, que nous mesurons et dont nous donnons la valeur. L'adsorption de 0,4 millimètre de béryllium est faible sans être négligeable devant l'adsorption de la poudre.

En conclusion, pour que les raies de faibles intensités se distinguent nettement du fond continu, il faut que le rayonnement X rencontre une quantité de matière suffisante. Etant donné qu'il est nécessaire que le rayonnement ne soit pas complètement adsorbé, il faut une solution de compromis.

A épaisseur égale, une poudre et une lame se comportent différemment sur le plan adsorption et diffraction. De même, à épaisseur égale, deux

éléments de numéro atomique très différents donneront des facteurs de transmission n'ayant aucune commune mesure.

Il nous semble donc que l'épaisseur optimale ne puisse pas être calculée d'une façon simple mais qu'elle doit être déterminée expérimentalement pour chaque type de produit.

E) Précision

Dans la détermination de la position des raies, trois causes d'erreurs sont à envisager :

- 1° - imprécision du goniomètre,
- 2° - erreur sur la détermination du zéro (nous pouvons la chiffrer à ± 2 minutes),
- 3° - erreur dans la lecture de l'enregistrement. Cette dernière est variable selon la forme de la raie, les raies peu intenses, aplaties et dissymétriques pouvant n'être repérées qu'à ± 5 minutes, alors que les raies très aigües sont repérables à ± 1 minute.

La vitesse de l'enregistrement a aussi de l'importance. Nous avons utilisé la vitesse de 1 degré en 3 minutes pour la recherche des raies et de 1 degré en 10 minutes pour les déterminations de position.

Les deux premières erreurs peuvent être corrigées, en repérant la position des raies du béryllium, GUINIER (66 c) signale à ce propos que l'emploi d'étalon interne ne peut pas être d'une grande précision. Nous l'avons vérifié avec le béryllium dont les raies nous ont permis de déceler des erreurs accidentelles, mais n'ont pas pu servir de référence étant donné la faible précision des données bibliographiques.

4 - Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale a porté sur trois points :

- A) Vérification de la pureté des phases NiAl_3 et Ni_2Al_3 ,
- B) Etude du passage de Ni_2Al_3 au nickel Raney,
- C) Etude du nickel Raney.

A) Vérification de la pureté des phases NiAl_3 et Ni_2Al_3

a) NiAl_3

Nous donnons dans le tableau VI les distances réticulaires des 21 premières raies observées qui correspondent aux distances réticulaires des 20

raies des fiches A.S.T.M. Nous avons en effet séparé la raie 202 des raies 311 et 122, alors que ces trois raies sont groupées sur la fiche A.S.T.M.

TABLEAU VI

d en Å	Plan	d en Å	Plan
4,036	011	2,189	221, 031
3,89	101	2,16	112
3,68	020	2,076	131
3,45	111	2,019	022
3,025	210	2,00	301
2,72	201	1,97	230
2,558	211	1,93	202
2,46	220	1,927	311, 122
2,405	002	1,88	212
2,26	102	1,84	040
		1,76	321

Nous avons constaté l'absence de raie à 2,338 Å correspondant à la raie la plus intense de l'aluminium, qui est la seule impureté possible.

b) Ni_2Al_3

Comme test de l'absence de NiAl dans ce produit nous avons finalement choisi l'absence de la raie à 2,87 Å.

En intensité relative cette raie est la troisième, mais la plus intense se trouve à 2,02 Å et nous avons observé que la raie donnée à 2,01 Å pour Ni_2Al_3 était formée de deux raies que nous avons pu séparer au diffractomètre. La deuxième raie de NiAl en intensité se trouve à 1,171 Å c'est à dire dans la région où les raies commencent à s'élargir ; Ni_2Al_3 fournit de plus un système de 3 raies à 1,16 Å qui n'ont pas été séparées par la technique photographique.

L'absence de NiAl_3 se vérifie par l'absence des 3 raies les plus intenses de ce composé à 3,44 , 2,07, et 1,93 Å.

Le tableau VII donne les distances réticulaires des raies observées et sert de témoin pour la deuxième partie de notre étude expérimentale.

La raie à 1,78 Å est suivie d'un point d'interrogation, car elle est masquée par une raie du béryllium.

TABLEAU VII

d en Å	Plan	d en Å	Plan
4,89	001	1,47	103
3,50	100	1,42	202
2,84	101	1,324	210
2,021	110	1,279	211
2,004	102	1,226	004
1,86	111	1,19	203
1,78 ?	200	1,163	300, 212
1,64	003, 201	1,158	104

B) Etude du passage de Ni_2Al_3 au nickel Raney

De nombreux échantillons de catalyseurs obtenus par attaque partielle de Ni_2Al_3 ont été étudiés dans le but de fixer le moment où se produisent des changements structuraux tels que l'apparition ou la disparition d'une phase. L'expérience a montré qu'il n'y avait pas de passage brutal d'un état à un autre, mais désorganisation progressive d'une phase et apparition progressive de l'autre. Pour illustrer l'élaboration structurale du catalyseur il nous a paru préférable de suivre l'attaque d'une quantité importante de Ni_2Al_3 . Les prélèvements d'échantillons sont effectués chaque fois en interrompant l'attaque de toute la masse par arrêt du chauffage et décantation. La partie prélevée est lavée jusqu'à neutralité ; la partie restante, traitée par la soude 6 N. Les interruptions successives ont eu pour conséquence une plus grande difficulté d'élimination de l'aluminium. A partir d'une teneur voisine de 80% de nickel, l'attaque étant devenue très lente, nous avons opéré avec agitation permanente du catalyseur. Le catalyseur final a la composition suivante :

Ni	94%
Al	5,4%
Al (OH) ₃	0,6%

L'analyse de tous les échantillons a été faite selon le procédé décrit au chapitre II. Pour mieux caractériser le degré d'attaque de l'alliage initial le tableau VII donne les pourcentages d'aluminium lié au nickel sans tenir compte de la teneur en alumine.

TABLEAU VIII

Numéro de l'échantillon	% Nickel	% Aluminium
Alliage de départ	58,8	41,2
I	61,7	38,2
II	68,8	31,2
III	72,7	27,3
IV	73,4	26,6
V	77,1	22,9
VI	78	22
VII	81,7	18,3
VIII	88,8	11,2
Catalyseur final	94,57	5,43

L'alliage de départ a la structure de Ni_2Al_3 précédemment étudié.

L'échantillon n° I correspond à l'attaque à froid de Ni_2Al_3 . Le produit obtenu a la structure de l'alliage initial. Toutes les raies du tableau VII sont visibles mais déjà les raies à 1,279, 1,226 et 1,19 Å se distinguent mal du fond continu.

Les raies à 2,004 et 2,021 Å sont encore nettement séparées, malgré leur proximité, de même que les raies à 1,163 et 1,158 Å.

L'échantillon n° II diffère du premier par la disparition des raies à 1,64, 1,27, 1,22 et 1,19 Å. Les raies à 2,004 et 2,021 Å ainsi que celles à 1,163 et 1,158 Å sont encore nettement séparées.

Le diagramme de l'échantillon n° III comporte trois raies de moins. La raie située à 1,48 Å a disparu. Les deux raies à 2,021 et 2,004 Å se confondent en une seule raie dont le maximum d'intensité correspond à 2,017 Å, mais dont la base est égale à celle des 2 précédentes. Les raies à 1,163 et 1,158 Å se confondent également.

Pour les échantillons IV et V il se produit peu de modifications, seule l'intensité relative de toutes les raies diminue, à l'exception de la raie à 2,017 Å qui garde une très forte intensité.

L'échantillon n° VI semble correspondre au degré maximal de désorganisation. Les raies de Ni_2Al_3 , à l'exception de la raie à 2,017 Å, sont très

peu visibles mais il n'y a pas de raie du nickel.

Pour l'échantillon n° VII apparaît la raie du nickel située à $1,76 \text{ \AA}$. Cette raie est la deuxième en intensité relative pour le nickel pur, la plus intense étant à $2,034 \text{ \AA}$. Il n'y a pas de raie à $2,034 \text{ \AA}$, mais la raie à $2,017 \text{ \AA}$ s'est déplacée à $2,021 \text{ \AA}$.

Les raies de Ni_2Al_3 à $4,89$, $3,69$ et $2,84 \text{ \AA}$ sont encore nettement visibles. Il y a donc bien deux phases décelables par diffraction X, et elles sont désorganisées.

L'échantillon n° VIII par contre ne fournit plus de raie de Ni_2Al_3 à l'exception de celle observée précédemment à $2,021 \text{ \AA}$, qui s'est déplacée à $2,036 \text{ \AA}$. Cette position correspond d'ailleurs au plan 100 du nickel ordinaire dont deux autres raies émergent nettement du fond continu à $1,762$ et $1,245 \text{ \AA}$.

Le catalyseur final a un diagramme qui comporte les cinq raies visibles du nickel cubique à faces centrées dans le domaine angulaire que nous explorons. Elles se situent à $2,036 \text{ \AA}$, $1,763 \text{ \AA}$, $1,245 \text{ \AA}$, $1,063 \text{ \AA}$ et $1,017 \text{ \AA}$.

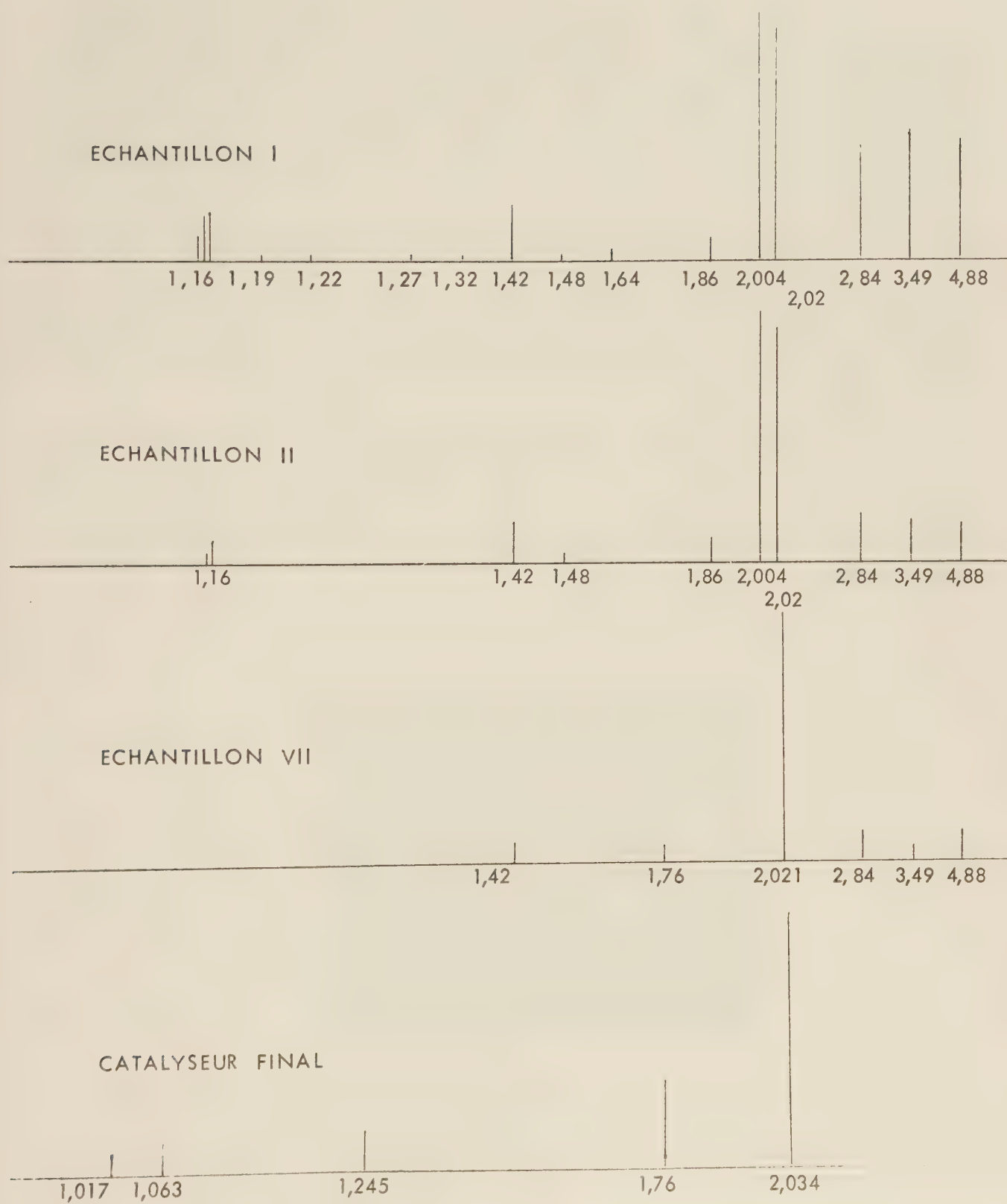
Nous avons rassemblé dans la figure 7 les principales étapes de l'élaboration du catalyseur en symbolisant les raies des échantillons n° I, II et VII et les raies du catalyseur final par des lignes verticales dont la hauteur est proportionnelle à celle du pic enregistré au diffractomètre.

Etant donné que les intensités relatives de la plus forte et de la plus faible raies de Ni_2Al_3 sont dans le rapport de 1 à 50, nous avons dû faire figurer les raies de faible intensité par un point sans mettre en évidence leur intensité relative pour pouvoir rassembler sur une même page les quatre étapes essentielles déjà citées.

En conclusion le passage de Ni_2Al_3 cristallisé dans le système hexagonal, groupe spatial $P \bar{3} m 1$, au nickel Raney cristallisé dans le système du nickel ordinaire s'effectue directement sans passer par des phases intermédiaires, comme le voudrait le diagramme de solidification du système nickel-aluminium. Nous n'avons pas décelé le nickel hexagonal compact décrit par TERMINASOV et BELETSKII (34), mais avant de conclure à l'absence définitive de cette variété, d'autres études ont été faites sur un catalyseur obtenu par attaque sans interruption de Ni_2Al_3 .

Nos résultats se rapprochent de ceux obtenus par TAYLOR et WEISS (32) qui, comme nous, ont constaté que la structure hexagonale de Ni_2Al_3 subsiste jusqu'à une teneur voisine de 80% en nickel, et qu'au delà apparaît la phase nickel mélangée à la phase Ni_2Al_3 . Nos résultats diffèrent des leurs par le fait que nous n'avons pas observé comme eux une deuxième phase cubique intermédiaire.

Figure 7 - Etapes de l'élaboration du catalyseur



Remarque

Nous avons constaté d'une manière purement qualitative que le ferromagnétisme apparaissait avant que l'on puisse mettre en évidence la structure cubique aux rayons X. Nous avons d'abord supposé que le ferromagnétisme se manifestait avec une quantité de nickel trop faible pour être décelée par diffraction X. Nous avons donc retiré à l'aimant la partie attirable d'un alliage partiellement attaqué. Cette fraction étudiée aux rayons X a donné le diagramme de Ni_2Al_3 particulièrement net puisque les 2 raies à 2,021 et 2,004 Å sont encore séparées.

Cette dernière remarque, comme l'étude structurale, montre que le passage de Ni_2Al_3 au nickel s'effectue d'une façon continue. L'attaque de la soude se produirait d'abord selon les directions déterminées, comme semble le montrer la disparition de certaines raies alors que l'intensité d'autres raies ne varie pratiquement pas. En fin d'attaque, chacune de ces dernières se déplace lentement vers la position d'une raie du nickel.

Cette hypothèse semble confirmée par l'observation au microscope métallographique d'un monocristal de NiAl_3 attaqué à la soude (figure 8). On voit assez nettement une direction privilégiée d'attaque. Il aurait été intéressant d'obtenir des monocristaux de Ni_2Al_3 . Les essais de liquation sur ce composé ont montré que la méthode qui fournissait des cristaux de NiAl_3 ne convenait pas pour Ni_2Al_3 .

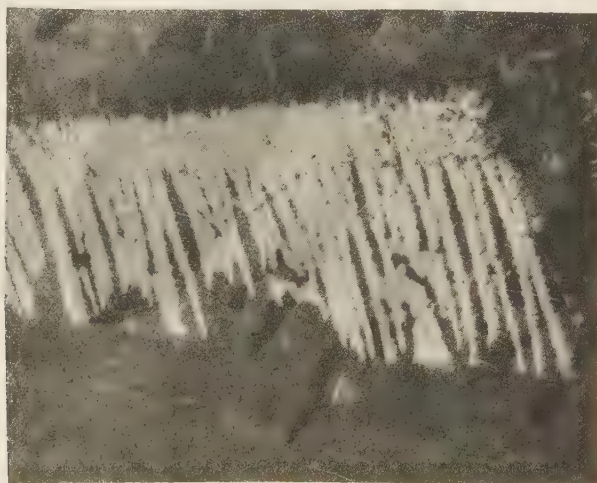


Figure 8 - Cristal de NiAl_3 partiellement attaqué par la soude G = 1000
en blanc : parties métalliques polissables
en noir : régions déjà attaquées .

C) Etude du nickel Raney

a) Essai de mise en évidence du nickel hexagonal

Nous venons de voir que le produit final de l'attaque de Ni_2Al_3 par la soude était du nickel cubique à faces centrées. Nous avons néanmoins essayé de mettre en évidence une forme hexagonale de nickel sur des catalyseurs fraîchement préparés par attaque complète et ininterrompue de Ni_2Al_3 . Pour cela nous avons exploré la zone où devraient se trouver les raies correspondant aux plans 100 et 102 de cette variété, en employant la sensibilité maximale de détection. Ces 2 raies ont été choisies pour leur forte intensité et parce qu'aucune raie du nickel ordinaire, du Ni_2Al_3 ou du béryllium n'était assez proche pour créer une ambiguïté, les distances réticulaires correspondantes étant respectivement de 2,32 et de 1,59 Å. Nous n'avons pas décelé de diffraction du rayonnement X aux angles reliés par la loi de BRAGG à ces distances réticulaires. Toutes les précautions ayant été prises pour que le catalyseur ne puisse pas s'oxyder, nous pouvons conclure à l'absence de la forme hexagonale.

b) Comparaison des catalyseurs préparés à partir de NiAl_3 et Ni_2Al_3

N'ayant pu effectuer dans le cas de NiAl_3 l'étude faite sur les produits de l'attaque partielle de Ni_2Al_3 , nous avons voulu comparer les dimensions de la maille des catalyseurs issus de ces deux composés.

Dans le système cubique la maille est donnée par la formule

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

où d est la distance réticulaire correspondant à un plan donné et h, k, l les indices de MILLER.

Le maximum de précision s'obtient théoriquement en utilisant les distances réticulaires correspondant à des angles θ élevés, d'où l'emploi de chambres spéciales ou de montages spéciaux permettant de travailler à des angles voisins de 90° . Notre montage ne permettant pas de travailler à de tels angles, nous avons utilisé le plan 220 pour déterminer la maille.

Nous avons examiné les catalyseurs obtenus à partir d'un alliage 50 - 50, à partir de NiAl_3 et de Ni_2Al_3 . Pour chacun de ces alliages, nous avons pris trois échantillons :

- le catalyseur fraîchement préparé,
- le catalyseur traité anodiquement de manière à être débarrassé de tout son hydrogène,
- le catalyseur désorbé thermiquement à 300° sous un vide de 10^{-3} mm Hg pendant une nuit, c'est à dire débarrassé de 20 cm^3

d'hydrogène par gramme environ, puis remis sous l'eau, sans entrer en contact avec l'air. Le tableau IX résume les résultats obtenus :

TABLEAU IX

Alliage de départ	Traitements	Dimension de la maille en Å
Alliage 50 - 50	néant	3,522
Alliage 50 - 50	désorbé thermiquement	3,523
Alliage 50 - 50	désorbé anodiquement	3,518
NiAl ₃	néant	3,512
NiAl ₃	désorbé thermiquement	3,515
NiAl ₃	désorbé anodiquement	3,522
Ni ₂ Al ₃	néant	3,522
Ni ₂ Al ₃	désorbé thermiquement	3,523
Ni ₂ Al ₃	désorbé anodiquement	3,523

Ces valeurs sont à comparer à celle du nickel pur : 3,5238 Å. L'écart le plus grand correspond au catalyseur non désorbé provenant de NiAl₃. Il se trouve que sur le diagramme cette raie est particulièrement dissymétrique. Si pour la détermination de θ donc de d_{220} on prend le centre de gravité de la raie, au lieu du maximum d'intensité on trouve pour dimension 3,519 au lieu de 3,512 Å.

Nous pouvons conclure que, quels que soient l'alliage de départ et la teneur en hydrogène du nickel Raney, celui-ci a toujours la même structure et que la dimension de la maille élémentaire est voisine de 3,52 Å.

Cette valeur est d'ailleurs celle donnée par KEFELI et LELCHUCK (fiche A S T M).

c) Structure de catalyseurs ayant perdu leur activité

Il restait à déterminer si la perte d'activité du nickel Raney correspond à un changement de structure ou à l'apparition d'une phase nouvelle se superposant à la précédente. Dans ce but nous avons étudié deux catalyseurs ayant perdu toute activité catalytique.

Le premier est un catalyseur ordinaire séché sous vide à 50°C et mis au contact de l'air. A ce moment le catalyseur s'échauffe fortement.

Le deuxième échantillon est un catalyseur soumis à l'oxydation anodique, le passage du courant étant maintenu quelques minutes après le début du dégagement d'oxygène à l'anode.

Le diagramme du premier montre les raies du nickel ordinaire, ces raies étant d'ailleurs beaucoup plus fines que celles données habituellement par un catalyseur. De plus on distingue nettement les raies de l'oxyde de nickel qui correspondent aux distances réticulaires de 2,41 et 1,47 Å.

Par contre il nous a été impossible de déceler l'oxyde de nickel sur le deuxième échantillon. Nous montrerons dans le prochain chapitre que la perte d'activité de ce deuxième catalyseur n'est pas irréversible.

Conclusion

Les études résumées dans ce chapitre permettent d'affirmer que le nickel Raney a la structure du nickel ordinaire, c'est à dire cubique à faces centrées.

Si l'attaque de l'alliage de départ n'a pas été complète il y a plusieurs phases en présence correspondant aux phases de l'alliage initial et du nickel formé. Dans ce cas, le solide contient encore de l'aluminium, mais ce métal reste combiné au nickel. Il n'y a jamais d'aluminium libre décelable par diffraction X dans les produits d'attaque incomplète ni dans le nickel Raney. Le passage de la structure des composés de l'alliage initial à celle du nickel ordinaire se fait d'une manière continue par attaque des atomes d'aluminium suivant des directions privilégiées, la phase métallique finale étant encore désorganisée.

Ni dans le produit final, ni à aucun stade de la préparation, il n'a été possible de mettre en évidence une phase hexagonale compacte qui corresponde soit à la variété allotropique du nickel dont l'existence est controversée, soit à une combinaison nickel - hydrogène ayant une structure analogue au nitrure.

Enfin la présence ou l'absence d'hydrogène, de même que la nature de l'alliage de départ, NiAl_3 , Ni_2Al_3 , ou alliage 50 - 50, n'influent pas sur les dimensions de la maille.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

L'étude structurale du catalyseur en voie d'élaboration ayant été possible dans le cas particulier où l'alliage de départ est constitué par le composé Ni_2Al_3 , il nous a semblé intéressant de voir si l'on pouvait relier l'apparition et le développement de l'activité catalytique aux transformations structurales observées.

Il est en effet courant d'employer dans l'industrie du nickel Raney très incomplètement attaqué dans le but d'obtenir de meilleurs résultats (6, 69, 70, 71). A notre connaissance, ce mode opératoire n'a pas reçu de justification théorique. Certains l'expliquent en soulignant qu'un catalyseur résultant d'une attaque partielle peut, après avoir perdu son activité, être régénéré par un nouveau traitement à la soude (70). De nombreux chercheurs, en particulier R. PAUL (72), ont attribué à l'aluminium contenu dans le nickel Raney le rôle de promoteur. Or nous avons montré que l'aluminium résiduel du nickel Raney n'existe pas à l'état libre, mais demeure lié au nickel. Il faut donc, à notre avis, soit substituer à l'action promotrice de l'aluminium, celle de l'un des composés NiAl_3 , Ni_2Al_3 ou NiAl , soit envisager l'influence d'un facteur dont la variation est parallèle à celle de la teneur en aluminium lié. C'est pourquoi, après avoir comparé les activités de catalyseurs issus de NiAl_3 , de Ni_2Al_3 et d'un alliage 50-50, nous leur avons fait subir divers traitements dans le but de faire varier très nettement leur activité catalytique.

Ce chapitre se divise donc en deux parties :

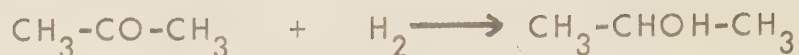
- I Etude de catalyseurs résultant d'une attaque partielle
- II Influence de divers facteurs sur l'activité.

I - ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES CATALYSEURS RESULTANT D'UNE ATTAQUE PARTIELLE

L'étude de l'hydrogénation catalytique de l'acétone en solution

aqueuse, qui conduit à l'alcool isopropylique, a servi de test pour comparer l'activité de nos catalyseurs.

Cette réaction



n'est pas accompagnée de réactions secondaires gênantes, dans les conditions où nous opérons.

A l'aide de cette réaction, Ménard et Trambouze (14) ont étudié l'influence sur l'activité catalytique du nickel Raney, de nombreux facteurs tels que le pH du milieu réactionnel, la concentration en acétone, le vieillissement du catalyseur et le traitement anodique de ce dernier.

Ils ont montré que l'ordre de la réaction est en général $1/2$, mais que cet ordre n'apparaît souvent qu'après un certain nombre d'hydrogénations successives pendant lesquelles l'ordre n'est pas rigoureusement égal à $1/2$, et qu'en milieu neutre l'ordre de la réaction tend vers 1.

Pour comparer l'activité de différents catalyseurs il est souhaitable que la cinétique obéisse dans tous les cas à la même loi. La vitesse spécifique peut alors servir de base à la définition de l'activité du catalyseur.

Dans le cas contraire il est nécessaire d'adopter un autre critère de détermination de l'activité car la vitesse spécifique se mesure en des unités entièrement différentes quand l'ordre varie :

mole litre ⁻¹ seconde ⁻¹	pour l'ordre 0
mole ^{1/2} litre ^{-1/2} seconde ⁻¹	pour l'ordre 1/2
seconde ⁻¹	pour l'ordre 1

et la comparaison de données numériques devient impossible.

Nous avons observé expérimentalement que si l'on opère à pH 12 l'ordre de la réaction est en général égal à $1/2$ comme le signalaient MENARD et TRAMBOUZE, alors qu'à pH 7 l'ordre de la réaction est soit $1/2$, soit 1, soit zéro.

Nous avons observé exceptionnellement un ordre nul à pH 12, mais dès la deuxième hydrogénation l'ordre tendait vers $1/2$.

Ayant à étudier l'activité de catalyseurs susceptibles de s'attaquer en milieu alcalin il aurait été souhaitable d'opérer à pH 7 et en milieu tamponné en raison de l'influence du pH.

L'emploi de milieux tampons variés, les uns à base de borax et de phosphate monopotassique, les autres à base d'acide borique, de chlorure de potassium et de soude caustique, ne nous a pas donné de résultats reproductibles.

Cette constatation jointe au fait qu'à pH 12 l'ordre de la réaction était beaucoup mieux défini, nous a conduit à effectuer toute l'étude comparative en milieu alcalin.

1 - Appareillage

Nous avons utilisé l'appareil décrit par KAGAN, BONNEMAY, MENARD et TRAMBOUZE (73) dont le principe est le suivant :

L'hydrogène est produit par électrolyse dans une cellule dont le compartiment anodique permet l'élimination de l'oxygène. Cette cellule est en communication directe avec la cellule d'hydrogénation et un dispositif manométrique. La pression d'hydrogène de cet ensemble règle l'intensité du courant d'électrolyse de telle sorte que la quantité instantanée d'hydrogène produite soit égale à la quantité d'hydrogène consommée par la réaction.

Un enregistreur électronique MECL mesure les variations de l'intensité du courant d'électrolyse et donne donc directement la variation de la consommation d'hydrogène en fonction du temps.

2 - Evaluation de l'activité

L'ordre $1/2$ se traduit expérimentalement par une décroissance linéaire de l'intensité du courant d'électrolyse

$$I = - \lambda t$$

MENARD et TRAMBOUZE (14) ont montré que si l'on pose :

$$F = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ coulombs / équivalents}$$

$$V \text{ le volume molaire à } 0^\circ \text{ C.} = 22400 \text{ centimètres cubes}$$

$$l \text{ le volume en litre du solvant}$$

$$\frac{dx}{dt} \text{ la variation de concentration molaire de l'acétone en mole litre/seconde}$$

$$k'' \text{ la vitesse spécifique de la réaction en mole litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

on peut alors écrire :

$$\frac{dx}{dt} = k'' (a-x)^{1/2}$$

$$k'' = \sqrt{\frac{\lambda}{F \cdot l}}$$

Si m est la masse en grammes du catalyseur, l'activité que nous utiliserons dans la suite de cet exposé est donnée par la formule :

$$k = \frac{k''}{m} = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{\lambda}{F \cdot l}}$$

Dans toutes nos expériences $l = 0,2$ litre on en déduit que :

$$k = \frac{1}{m} \sqrt{5,18 \cdot 10^{-5} \lambda} \quad \text{mole}^{1/2} \quad \text{litre}^{-1/2} \quad \text{seconde}^{-1} \quad \text{gramme}^{-1}$$

λ est la variation de l'intensité en ampère pendant un temps exprimé en secondes.

3 - Résultats expérimentaux

Le tableau X résume les résultats obtenus avec la série de catalyseurs déjà étudiés du point de vue structural. Nous avons fait figurer dans ce tableau la composition globale du catalyseur ; on pourra se reporter au tableau VIII pour avoir le pourcentage d'aluminium lié par rapport au nickel restant.

TABLEAU X

Numéro de l'échantillon	Ni %	Al %	Al(OH) ₃ %	Activité
I	61,7	38,2	0,1	nulle
II	67,4	30,5	2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
III	70,6	26,5	2,9	$1,9 \cdot 10^{-5}$
IV	73,1	26,5	0,4	$2,7 \cdot 10^{-5}$
V	74,9	22,3	2,7	$2,7 \cdot 10^{-5}$
VI	76,3	21,6	2,04	$1,7 \cdot 10^{-5}$
VII	81,1	18,2	0,7	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Catalyseur final	94	5,4	0,6	$3,26 \cdot 10^{-5}$

Ce tableau montre que l'activité, nulle quand l'alliage est très fai-

blement attaqué, devient rapidement du même ordre de grandeur que l'activité du catalyseur final.

En particulier l'échantillon numéro 11 a une activité catalytique très nette alors que du point de vue structural il conserve intégralement la structure du composé de départ Ni_2Al_3 .

Il y a une chute de l'activité pour le catalyseur numéro VI dont la structure est la plus désorganisée.

Enfin l'activité atteint son maximum, aux environs de $3,3 \cdot 10^{-5}$ mole $^{1/2}$ litre $^{-1/2}$ seconde $^{-1}$ gramme $^{-1}$ dans les conditions de l'expérience quand la phase nickel cubique à faces centrées commence à être décelable par diffraction X.

Des expériences nombreuses ont été faites pour mettre en évidence d'une façon précise l'apparition de l'activité catalytique.

Le test d'activité est effectué en milieu neutre, dans lequel l'attaque à moins de chance de se poursuivre.

Pour les catalyseurs très faiblement attaqués la courbe d'hydrogénation est du type de celle dessinée sur la figure 9.

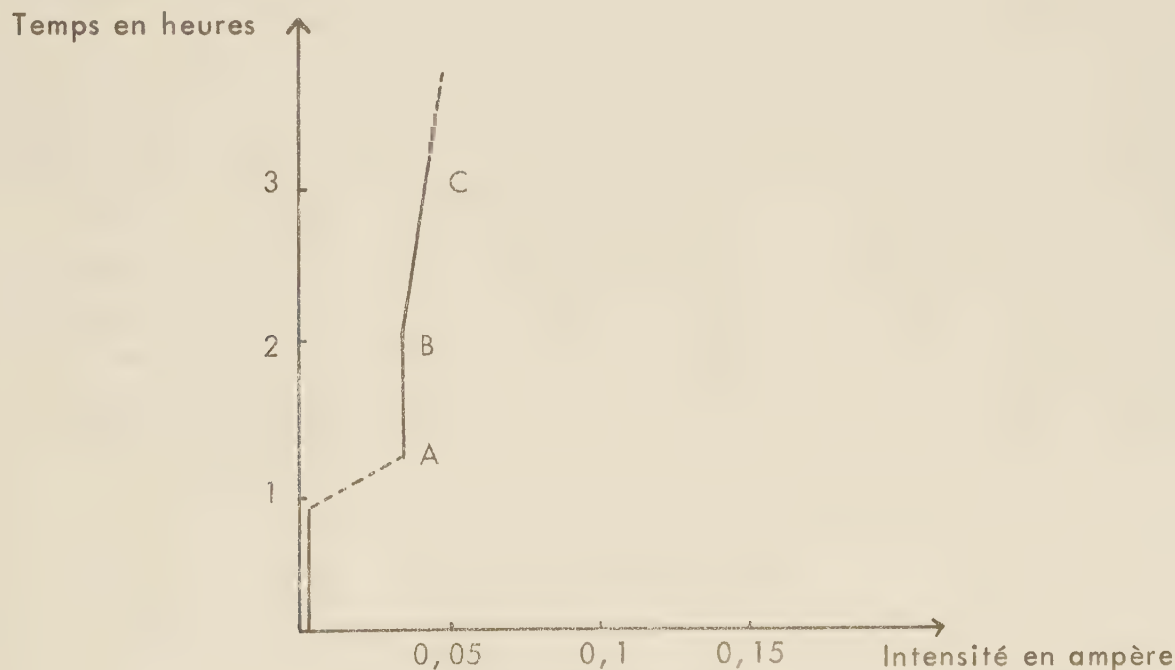


Figure 9

Evolution de l'activité d'un catalyseur très faiblement attaqué.

Après une période d'activité nulle, le catalyseur a une activité très faible, la cinétique étant d'ordre zéro (segment AB) puis l'activité augmente très lentement avec le temps (segment BC).

Ces expériences montrent qu'il n'est pas possible de définir le degré d'attaque juste suffisant pour qu'apparaisse l'activité. Un catalyseur partiellement attaqué évolue même en milieu neutre.

Cette évolution en cours de fonctionnement se manifeste si le milieu est alcalin par l'apparition d'une poudre blanche au fond de la cellule d'hydrogénation. Elle a été observée même avec des catalyseurs issus de Ni_2Al_3 qui ne donnaient plus de dégagement gazeux à la fin de la deuxième attaque dans la soude 6 N bouillante. Dans ce cas la poudre blanche a pu être facilement séparée du catalyseur magnétique et identifiée comme étant de l'alumine.

Son étude à la diffraction X a montré que c'était vraisemblablement de la bayèrite comme le montre la comparaison des raies obtenues expérimentalement avec celles attribuées à la bayèrite. (Tableau XI)

o Ce tableau fait ressortir la présence de deux raies faibles à 6,14 et 2,012 Å qui n'ont pas de correspondantes dans le diagramme de la bayèrite et l'absence de quelques raies faibles de ce composé. La bayèrite ne serait donc que le constituant principal du solide examiné. FRICKE (73) a d'ailleurs obtenu cette variété d'alumine par hydrolyse lente d'un aluminate.

Le fait que l'activité d'un catalyseur résultant d'une attaque très partielle et ayant encore la structure du composé de départ, soit du même ordre de grandeur que celle d'un catalyseur dont tout l'aluminium a été extrait, s'explique par l'extrême importance en catalyse des phénomènes de surface.

L'attaque par la soude des grains d'alliage progressant de la surface vers le centre, il arrive un moment où l'extraction de l'aluminium devient inutile. Par contre l'extraction très lente de l'aluminium d'un catalyseur en fonctionnement peut permettre une régénération continue de la surface, ce qui justifierait l'emploi de catalyseurs provenant de l'attaque partielle de l'alliage de départ.

TABLEAU XI

Alumine de la cellule		Bayérite	
d en Å	Intensité relative	d en Å	Intensité
6,14	(3)		
4,716	(10)	4,72	(10)
4,37	(10)	4,36	(10)
3,20	(5)	3,19	(8)
3,09	(1)	3,08	(1)
2,70	(2)	2,69	(3)
2,46	(3)	2,45	(3)
		2,34	(3)
2,28	(1)	2,28	(1)
2,22	(10)	2,21	(10)
2,15	(1)	2,14	(2)
2,07	(2)	2,06	(2)
2,012	(2)		
1,98	(1)	1,97	(3)
1,908	(1)	1,91	(2)
		1,83	(2)
		1,76	(1)
1,72	(6)	1,71	(9)
		1,68	(2)
		1,64	(3)
1,60	(4)	1,59	(6)
		1,56	(2)
1,55	(3)	1,55	(6)
		1,52	(1)
		1,48	(1)
		1,47	(1)
1,457	(5)	1,45	(6)

II - INFLUENCE SUR L'ACTIVITE DE DIVERS FACTEURS

1 - Influence de la nature de l'alliage initial

Nous avons d'abord comparé l'activité des catalyseurs préparés à partir de NiAl_3 , Ni_2Al_3 et de l'alliage 50 - 50. Le tableau XII résume les résultats obtenus.

TABLEAU XII

Alliage de départ	Activité en $\text{mole}^{1/2} \text{ litre}^{-1/2} \text{ seconde}^{-1} \text{ gramme}^{-1}$
NiAl_3	$1,1 \cdot 10^{-5}$ à $1,9 \cdot 10^{-5}$
Ni_2Al_3	$3 \cdot 10^{-5}$ à $3,5 \cdot 10^{-5}$
Alliage 50 - 50	$3 \cdot 10^{-5}$

Le composé NiAl_3 fournit donc un catalyseur ayant une activité plus faible que celle des catalyseurs préparés à partir de Ni_2Al_3 ou de l'alliage 50-50.

Comme ces catalyseurs ne présentent aucune différence de structure, nous avons essayé d'expliquer les variations d'activité par d'autres caractères, tels que la teneur en hydrogène et la surface spécifique.

A) Teneur en hydrogène

La teneur globale en hydrogène a été obtenue par la méthode d'oxydation anodique déjà décrite, sur plusieurs échantillons de chaque origine. Les résultats figurent dans le tableau XIII.

Tous les échantillons ont été préparés par la même méthode sauf le n° III provenant de Ni_2Al_3 qui est le catalyseur ayant servi à l'étude de l'attaque partielle de Ni_2Al_3 . Nous attribuons sa faible teneur en hydrogène à l'agitation très prolongée qu'il a subi au cours de sa préparation.

TABLEAU XIII

Alliage de départ	numéro de l'échantillon	Teneur en hydrogène en cm ³ par gramme
NiAl ₃	I	120
	II	126
Alliage 50 - 50	I	155
	II	137
Ni ₂ Al ₃	I	154
	II	150
	III	50

Le tableau XIII montre que la quantité globale d'hydrogène fixée par un catalyseur préparé à partir de NiAl₃ est légèrement inférieure à celle fixée par un catalyseur préparé à partir de Ni₂Al₃. Cette remarque est en accord avec les observations d'ISHIKAWA (74) mais nous n'avons pas les données numériques de cet auteur pour les comparer aux nôtres.

Cette constatation s'accorde mal avec l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène prend la place de l'aluminium au cours de l'attaque à la soude. Dans ce cas la teneur en hydrogène du catalyseur préparé à partir de NiAl₃ devrait être le double de celle du catalyseur préparé à partir de Ni₂Al₃ puisque pour le même nombre d'atomes de nickel il y a deux fois plus d'atomes d'aluminium à remplacer par des atomes d'hydrogène.

B) Surface spécifique

Les déterminations de surface spécifique ont été effectuées selon la méthode B.E.T. par adsorption d'azote à la température d'ébullition de cet élément. Les conditions de désorption ayant une influence prépondérante sur la valeur de la surface, les désorptions ont été réalisées dans des conditions rigoureusement semblables : 12 heures à la température ambiante sous un vide de 10⁻³ millimètre de mercure.

Le catalyseur préparé à partir de NiAl₃ a une surface de 36 mètres carrés par gramme, celui préparé à partir de Ni₂Al₃ 45 mètres carrés par gramme. Cette différence n'explique pas la variation de l'activité catalytique des deux catalyseurs.

2 - Etude de la disparition de l'activité

Il semble donc que ni la structure, ni la teneur en hydrogène, ni la surface spécifique ne soient des facteurs essentiels de l'activité catalytique.

Or l'étude structurale de catalyseurs ayant perdu toute activité a montré que cette disparition pouvait être consécutive à l'apparition d'une phase nouvelle, en l'occurrence l'oxyde de nickel, mais pouvait aussi ne pas s'accompagner de transformations structurales décelables par diffraction X.

Pour expliquer la disparition de l'activité dans ce dernier cas nous avons étudié la porosité des catalyseurs.

A notre connaissance l'étude de la porosité du nickel Raney n'a pas été effectuée alors que de nombreuses mesures ou estimations de la taille des particules ont été réalisées par des méthodes diverses telles que : l'élargissement des raies de diffraction des rayons X (32,75), la diffusion centrale (76) et les mesures magnétiques (77).

AUBRY (21) ayant montré que le nickel Raney s'amalgame, l'emploi du porosimètre à mercure n'a pas pu être envisagé.

L'étude sommaire de la porosité à partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption des catalyseurs s'est limitée à la détermination du rayon moyen des pores calculé d'après la formule :

$$\bar{r} = \frac{2}{S} V_p$$

$\bar{r}$ est le rayon moyen des pores

V_p le volume (à l'état condensé) adsorbé au point de raccordement supérieur des branches adsorption et désorption.

S la surface spécifique

Nous avons également calculé le rayon donné par la formule de

KELVIN :

$$r = - \frac{2 \gamma V \cos \theta}{RT \log \frac{p}{p_0}}$$

γ est la tension superficielle du liquide condensé.

V le volume molaire du liquide condensé.

R la constante des gaz

T la température absolue

θ l'angle de raccordement solide-liquide

Nous avons utilisé pour γ , V et $\cos \theta$ les valeurs couramment utilisées dans le cas de l'adsorption de l'azote à 78°K.

$$\gamma = 8,4 \text{ dynes cm}^{-1}$$

$$V = 35,0585 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

$$\cos \theta = 1$$

Pour $\frac{P}{P_0}$ nous avons pris la valeur correspondant à la pente maximale de la branche $\frac{P}{P_0}$ de désorption de chaque isotherme. La valeur r trouvée correspond au rayon des pores les plus nombreux, diminué de l'épaisseur de la multicouche.

Pour éviter l'influence du frittage nous avons essayé d'effectuer la désorption préliminaire à la température ambiante. Dans ces conditions, le catalyseur numéro 11 du tableau XIV, traité anodiquement jusqu'à élimination complète de l'hydrogène, ne se prête à aucune mesure, sa surface semble être nulle.

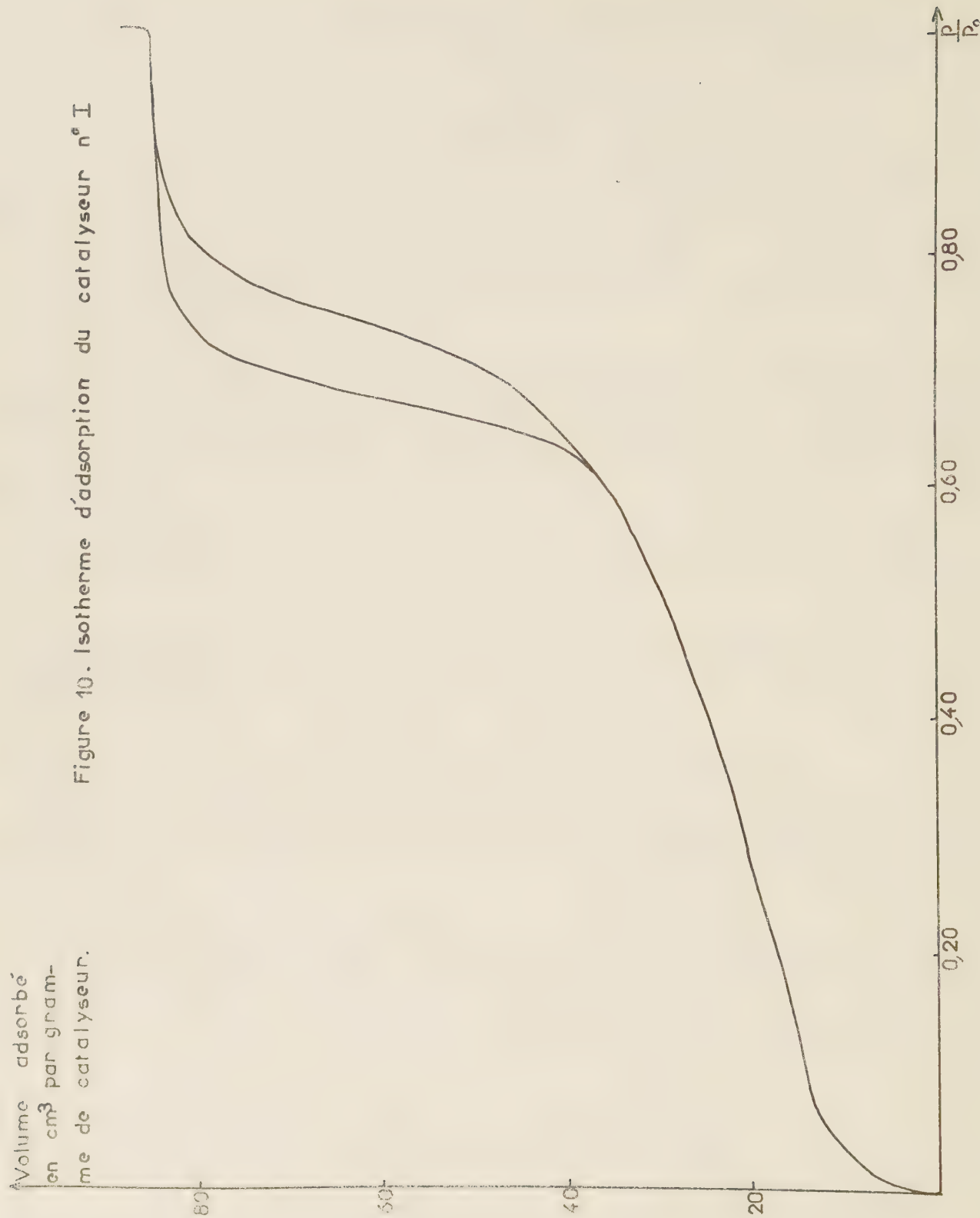
Nous avons donc désorbé cet échantillon à 200°C et pour déterminer l'influence de ce traitement, nous avons effectué deux mesures sur l'échantillon numéro 1, l'une après désorption à la température ambiante, l'autre après désorption à 200°C.

Les isothermes ont toutes révélé une importance hystérésis de désorption, ce qui montre que le nickel Raney est un corps poreux. Mais l'isotherme de l'échantillon numéro 11 a une forme différente de celle des quatre autres isothermes.

Cette différence de forme n'est pas due aux conditions de désorption, car les deux isothermes de l'échantillon numéro 1 après désorption à température ambiante et après désorption à 200°C ont la même allure générale. Les figures 10 et 11 reproduisent les isothermes des catalyseurs 1 et 11, le tableau XIV résume les résultats obtenus.

Le tableau XIV montre que les catalyseurs issus de NiAl_3 et de Ni_2Al_3 n'ayant subi aucun traitement à part la désorption à température ambiante, ont un rayon de pore moyen du même ordre de grandeur comme c'était le cas pour leur surface spécifique. Mais des catalyseurs préparés à partir du même alliage et ayant subi des traitements différents ont un rayon moyen de pores variant de 22,6 à 85 Å.

A notre avis ces traitements n'ont pas seulement créé ou supprimé une certaine classe de pores, mais une certaine catégorie de pores a été remplie ou vidée, ce qui a modifié le rayon moyen mesurable à partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption.



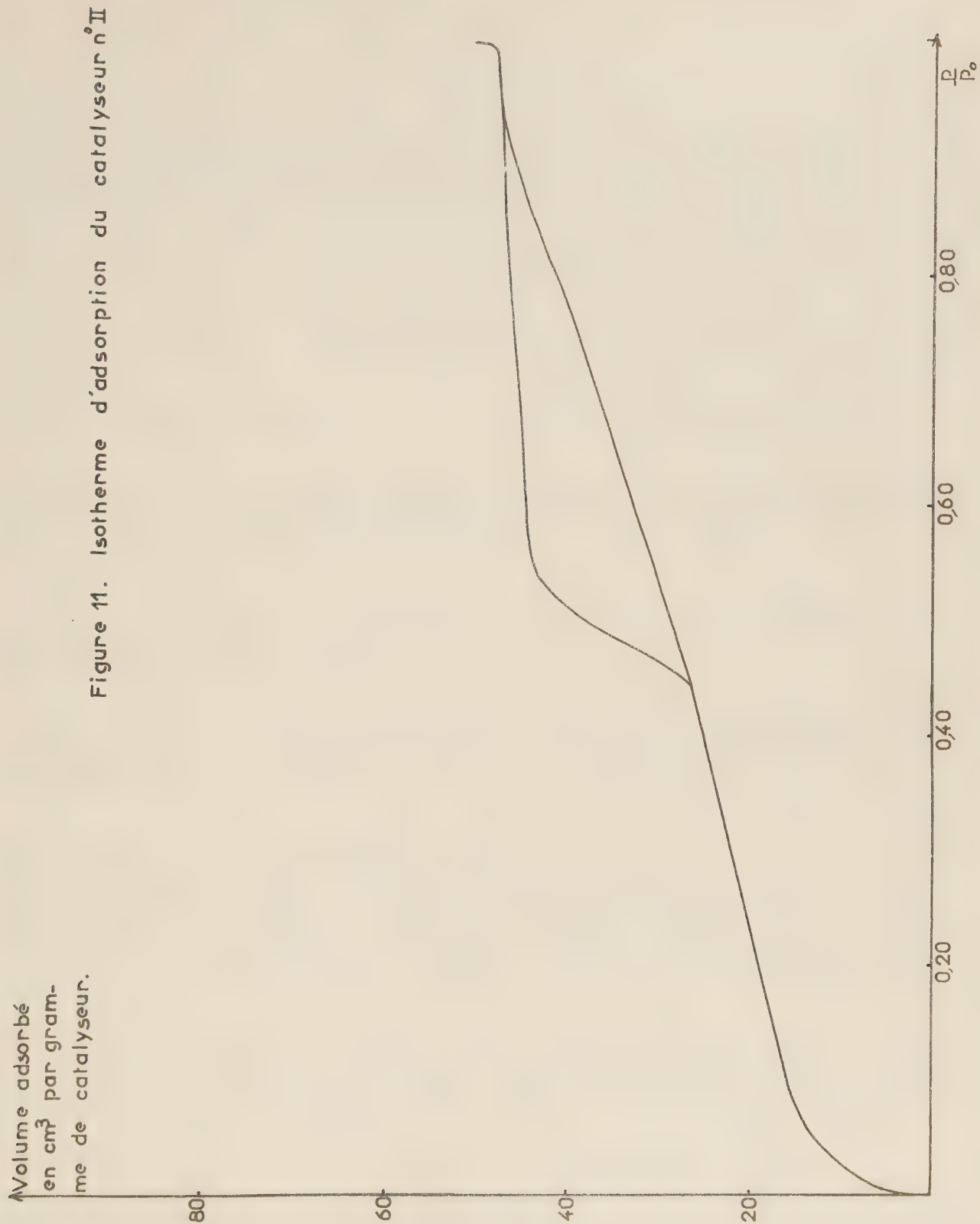


TABLEAU XIV

numéro de l'échantillon	alliage de départ	traitements antérieurs	température de désorption	surface en m^2/g	Vp en cm^3/g	rayon moyen en Å	$\frac{p}{p_0}$	r en Å
I	50 - 50	néant	ambiante	59	0,13	43,4	0,68	23,5
I	50 - 50	néant	200°C	20	0,135	85	0,84	32
II	50 - 50	oxydation anodique	ambiante	nulle	-	-	-	-
II	50 - 50	oxydation anodique	200°C	66	0,072	22,6	0,52	14
III	Ni_2Al_3	néant	ambiante	38	0,1	56	0,80	40
IV	Ni_2Al_3	néant	ambiante	45	0,14	64	0,82	45

Le tableau XIV montre de plus qu'un catalyseur traité anodiquement de manière à éliminer tout l'hydrogène qu'il contient, a une surface spécifique apparente nulle après une désorption à la température ambiante. Il reste à déterminer si la perte totale d'activité résultant de ce traitement et l'inaptitude en résultant pour le catalyseur de fixer à nouveau de l'hydrogène, proviennent d'une modification de la surface métallique ou sont la conséquence de l'absence apparente de surface spécifique.

Dans ce but trois échantillons de nickel Raney ont été traités anodiquement en poursuivant le traitement quelques minutes après le début du dégagement d'oxygène à l'anode. L'activité catalytique de ces trois échantillons était alors complètement nulle, même après une agitation de quinze heures en présence d'hydrogène, pendant laquelle il n'y a pas eu de reprise de ce gaz.

Les trois échantillons ont été chauffés sous vide à une température comprise entre 200° et 300°C. Après refroidissement, ils ont été remis dans l'eau en évitant tout contact avec l'atmosphère. Leur activité catalytique a été ensuite soumise au test habituel.

En présence de l'acétone, en l'absence d'acétone les trois échantillons ont été traités anodiquement pendant 15 minutes et imprégnés d'hydrogène. Après saturation, les échantillons ont été agités pendant 15 heures en présence d'hydrogène ou supérieure à 100 mm Hg. Les échantillons ont été traités anodiquement. Les conditions du traitement ont été les mêmes que pour les échantillons I, II et III.

TABLEAU XV

Alliage de départ	Activité après oxydation	Conditions du traitement thermique			Activité après ce traitement
		Durée	Pression	Températ.	
NiAl ₃	nulle	6 heures	10 ⁻³ mm	200°C	2,9 . 10 ⁻⁵
Ni ₂ Al ₃	nulle	6 heures	10 ⁻³ mm	200°C	3,8 . 10 ⁻⁵
Industriel	nulle	2 heures	10 ⁻³ mm	200°C	3 . 10 ⁻⁵

Remarque : Avec le catalyseur préparé à partir de NiAl₃, la première hydrogénation réalisée après le traitement thermique est d'ordre 0, pendant une grande partie de la réaction. Les hydrogénations suivantes sont d'ordre $\frac{1}{2}$.

Le tableau XV montre qu'un traitement thermique approprié peut restaurer l'activité catalytique d'un catalyseur traité anodiquement de manière que tout l'hydrogène ait été éliminé.

Le passage du courant après élimination de tout l'hydrogène ne modifie donc pas de manière irréversible l'état de la surface du catalyseur (tout au moins avec les densités de courant que nous avons utilisées).

Ces dernières expériences prouvent de plus que si l'hydrogène est indispensable à l'activité catalytique du nickel Raney, il n'est pas nécessaire que cet hydrogène provienne de l'attaque de l'alliage par la soude. Dans certaines conditions expérimentales le nickel Raney peut être débarrassé de tout l'hydrogène qu'il contient initialement et reprendre l'hydrogène indispensable à son activité par simple agitation dans une cellule étanche contenant de l'eau et de l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique.

En résumé, l'étude de l'activité catalytique et de certains facteurs susceptibles d'en expliquer les variations, effectuée sur des catalyseurs issus de composés intermétalliques définis montre que la nature de l'alliage de départ a une influence sur l'activité finale du catalyseur.

Pourtant les catalyseurs issus de NiAl₃ et de Ni₂Al₃ ont la même structure, des teneurs en hydrogène voisines, des surfaces spécifiques et des rayons moyens de pores du même ordre de grandeur. Seule varie la teneur en aluminium résiduel qui est plus élevée pour les catalyseurs issus de Ni₂Al₃, mais nous avons constaté pour ces derniers qu'à partir d'un certain degré d'attaque la teneur en

aluminium résiduel ne modifie pas l'activité catalytique.

Nous avons montré que l'hydrogène peut être éliminé complètement sans que l'activité catalytique soit détruite irréversiblement, mais l'activité ne se manifeste à nouveau que si, grâce à un traitement approprié, le catalyseur est redevenu capable de fixer à nouveau de l'hydrogène. MENARD (52) a montré que la diminution apparente de surface des catalyseurs traités anodiquement est due à de l'eau adsorbée fortement, résultant probablement de l'oxydation anodique de l'hydrogène fixé par le catalyseur. Cette adsorption ne peut manquer de gêner toute autre adsorption, celle de l'hydrogène comme celle du substrat hydrogénable. D'où, pour un catalyseur ayant été traité anodiquement jusqu'à oxydation de tout l'hydrogène, l'absence de toute reprise d'hydrogène et d'activité catalytique tant qu'un traitement sous vide n'a pas chassé cette eau et rendu la surface du catalyseur accessible à l'adsorption de l'azote dans la technique B E T, à celle de l'hydrogène et de l'acétone dans la catalyse.

Il nous semble donc que les différences d'activité observées pour des catalyseurs préparés à partir d'alliages différents, ne sont pas dues intrinsèquement à la composition ou à la structure de ces alliages, mais au fait que la soude réagissant d'une manière différente, l'état de la surface, défini par exemple par le nombre de sites libres, le nombre de sites occupés par l'hydrogène et le nombre de sites occupés par l'eau, varie dans une large mesure selon le composé intermétallique de départ.

Le traitement anodique, qui en dehors de l'action signalée par MENARD et TRAMBOUZE, modifie cet état, peut soit exalter l'activité (14) soit la faire disparaître entièrement. Mais, même dans ce dernier cas, un traitement thermique sous vide peut changer à nouveau cet état de manière à régénérer l'activité.

CONCLUSION

La grande complexité du nickel Raney semble provenir du fait que les conditions expérimentales de sa préparation sont très variables. Il en résulte un désaccord des données bibliographiques concernant certains facteurs qui peuvent n'avoir qu'un lointain rapport avec les remarquables propriétés catalytiques de ce solide.

Nous nous sommes donc efforcés dans cette étude de ne faire apparaître que les caractères fondamentaux du solide.

Dans ce but nous avons préparé à l'état de pureté le plus élevé possible, les trois composés intermétalliques susceptibles d'exister dans les alliages nickel-aluminium servant à la préparation du nickel Raney : NiAl_3 , Ni_2Al_3 , et NiAl .

Nous avons observé que le composé NiAl n'est pas rigoureusement inattaquable par les solutions concentrées et chaudes de soude caustique. Mais l'attaque est si lente que, dans les conditions habituelles de préparation du nickel Raney, ce composé, s'il existe dans l'alliage initial, reste pratiquement inaltéré.

Nous avons préparé la plupart de nos catalyseurs à partir des deux composés NiAl_3 et Ni_2Al_3 , éliminant ainsi l'ambiguïté qu'entraîne l'hétérogénéité habituelle de l'alliage initial.

L'étude par diffraction X a montré que le catalyseur obtenu par attaque complète de l'un ou l'autre de ces deux composés, débarrassé ou non de tout son hydrogène, a toujours la structure et les dimensions de la maille du nickel ordinaire.

Cette étude a pu être réalisée malgré la pyrophoricité du produit grâce à un montage de diffraction des rayons X, par "transmission". Nos produits serrés entre deux lames de béryllium étaient à l'abri de l'oxygène de l'air. Ce montage, très rarement utilisé, a donné entière satisfaction, à partir du moment où la quantité optimale de produit à soumettre au rayonnement a pu être déterminée expérimentalement.

L'étude structurale et la détermination de l'activité catalytique des catalyseurs en cours d'élaboration, ont montré que le passage du système cristallin

du composé de départ à celui du nickel ordinaire s'effectue d'une manière continue sans formation de phases intermédiaires, mais que l'activité catalytique apparaît bien avant que le nickel puisse être décelé par diffraction X.

Nous avons montré enfin qu'il était possible par oxydation anodique d'enlever tout l'hydrogène contenu dans le nickel Raney sans que celui-ci perde définitivement son activité catalytique. En effet, après qu'un chauffage sous vide à 200°C a éliminé l'eau formée au cours du traitement précédent, le nickel est susceptible de se recharger en hydrogène, et de retrouver une activité au moins égale à son activité initiale.

Les faits que nous venons de résumer et l'ensemble de nos résultats expérimentaux nous amènent à considérer le nickel Raney, du point de vue métal, comme du nickel ordinaire, poreux, possédant de nombreux défauts de cristallisation et ayant la faculté de transformer l'hydrogène moléculaire en une forme plus active de cet élément. Ce dernier point est en accord avec les conclusions de MENARD et TRAMBOUZE (14).

L'activité catalytique de ce solide est en grande partie liée à l'état de recouvrement de la surface. Ce recouvrement peut être influencé non seulement par des traitements tels que l'oxydation anodique et la désorption sous vide, mais aussi par les conditions expérimentales d'attaque de l'alliage initial. Etant donné la différence de réactivité entre NiAl_3 et Ni_2Al_3 , le fait d'opérer l'attaque de ces deux composés dans les mêmes conditions n'aboutit qu'à une standardisation apparente, comme le montre la différence d'activité des catalyseurs qu'ils fournissent.

Une standardisation réelle du procédé de lixiviation nous semble très difficile à réaliser, mais serait nécessaire à l'obtention de mesures comparatives valables.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. RANEY
U.S. Patent 1.563.787 (Déc. 1925).
- 2 - M. RANEY
U.S. Patent 1.628.191 (Mai 1927).
- 3 - Brevet Allemand
N° 408.811 (Avril 1923).
- 4 - Brevet Russe
N° 38.127 (1933).
- 5 - Brevet Anglais
N° 282 112 (Décembre 1927).
- 6 - Brevet Français
N° 729.357 (Janvier 1932).
- 7 - L. FAUCOUNEAU
Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 58, 1937.
- 8 - R. PAUL et G. HILLY
Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 218, 1939.
- 9 - G. DUPONT et P. PIGANOL
Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 322, 1939.
- 10 - E. LIEBER et MORRITZ F.E.
Advances in Catalysis, 5, 417, 1953.
- 11 - J. BOUGAULT, E. CATTELAINE, CHABRIER
Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1699, 1938.
- 12 - SMITH, CHADWELL et KIRSLIS
Jour. Phys. Chem., 59, 820, 1955.
- 13 - KOKES et EMMETT
J. Amer. Chem. Soc., 82, 4 497, 1960.
- 14 - MENARD et TRAMBOUZE
Bull. Soc. Chim. Fr., 398, 1963.
- 15 - M. RANEY
Ind. Eng. Chem., 32, 1199, 1940.
- 16 - MOZINGO
J. Amer. Chem. Soc., 65, 1013, 1943.
- 17 - MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING
Actes du deuxième Congrès International de Catalyse, Paris, 1960
p. 1245.
- 18 - KOKES et EMMETT
J. Amer. Chem. Soc., 81, 5032, 1959.
- 19 - VANDAEL
Ind. Chem. Belge, 17, 581, 1952.
- 20 - TARAMA et T. KUBOMATSU
Nippon Kagaku Zasshi, 82, 12, 1633, 1960.

- 21 - J. AUBRY
Thèse, Grenoble, 1941.
- 22 - A. MOREAU
Thèse, Nancy, 1959.
- 23 - J. AUBRY
Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1333, 1938.
- 24 - SOKOLSKII et BEZVERKHOVA
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 94, 493-496, 1954.
- 25 - FREIDLIN et ZIMINOVA
Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 145, 1951.
- 26 - FREIDLIN et RUDNEVA
Voprosy Khim Kinetiki, Katalysa i Reackсионnoi sposobnosti Akad Nauk S.S.S.R., 557-568, 1957.
- 27 - MENARD, TRAMBOUZE et PRETTRE
Bull. Soc. Chim. Fr., 401, 1963.
- 28 - ADKINS et BILLICA
J. Amer. Chem. Soc., 70, 695, 1948.
- 29 - V.N. IPATIEFF et H. PINES
J. Amer. Chem. Soc. 72, 5320, 1950.
- 30 - G.W. WATT et S.G. PARKER
J. Amer. Chem. Soc., 74, 1103, 1952.
- 31 - KOKES et EMMETT
J. Amer. Chem. Soc., 83, 29, 1960.
- 32 - TAYLOR et WEISS
Nature, 141, 1055, 1938.
- 33 - URAZOV, KEFELY et LELCHUK
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 55, 735, 1947.
- 34 - TERMINAZOV et BELETSKII
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 63, 411, 1948.
- 35 - BREDIG et ALLOLIO
Z. Phys. Chem., 126, 41, 1927
- 36 - KEFELY et LELCHUK
Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R. 84, 285, 1952.
- 37 - PAUL et HILLY
Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 2330, 1936.
- 38 - SOKOLSKII
Thèse, 1948.
- 39 - YASUMURA
Nature, 173, 480, 1954.
- 40 - CUNNINGHAM et GWATHMEY
Advances in Catalysis, IX, 25, 1957.
- 41 - CSUROS et PETRO
Acta Chimica Acad. Sc. Hungar, 17, 3, 309, 1958.
- 42 - GWYER
Zeit. Anorg. Chem., 57, 113, 1908.

- 43 - BRADLEY et TAYLOR
a) Proc. Roy. Soc. A , 56, 1937.
b) Phil. Mag., 57, 23, 158, 1049, 1937.
- 44 - FINK et WILLEY
Transactions Am. Inst. Mining and Met. Eng., 3, 293, 1934.
- 45 - ALEXANDER et VAUGHAN
J. Inst. Metals, 61, 247, 1937.
- 46 - H. GROEBER et V. HAUKE
Z. Metallkunde, 41, 8, 283, 1950.
- 47 - B.B. GULYAEV et O.N. MAGNITSKII
Chemical Abstracts 5400c, 1960.
- 48 - PORTEVIN et DANNENMULLER
Revue de métallurgie, 47, 2, 104, 1950.
- 49 - M. ARMAND
Rapports présentés au congrès international de l'aluminium 1954,
p. 305.
- 50 - G.M. SCHWAB et H. ZORN
Z. Phys. Chem. (B), 32, 169, 1936.
- 51 - Brevet Français
n° 1.213.191 (29 mars 1960).
- 52 - MENARD
Thèse, Lyon, 1962.
- 53 - WERNER
Ztschrft. f. Anal. Chem., 121, 385, 1941.
- 54 - KLING et LASIEUR
C.R. Acad. Sci., 178, 1551, 1924.
- 55 - CHARLOT
a) Les méthodes de la chimie analytique
Analyse quantitative minérale 1961 p. 804
b) idem p. 583
c) idem p. 806
d) idem p. 587.
- 56 - Z. CSUROS et J. PETRO
Act. Chim. Acad. Sci. Hungar, 17, 3, 289, 1958.
- 57 - G.P. THOMSON
Nature (G.B), 123, 912, 1929.
- 58 - BREDIG et SCHWARZ von BERGKAMPF
Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband, 172, 1958.
- 59 - COLOMBANI et WYART
C.R. Acad. Sci., 215, 129, 1942.
- 60 - FINCH, WILLIAM et YANG
Disc. Faraday Soc., 43 A, 144, 1947
- 61 - LE CLERC et MICHEL
C.R. Acad. Sci, 208, 1583, 1939.
- 62 - JACK
a) Acta Cryst., 3, 392, 1950
b) Acta Cryst., 5, 404, 1952.

- 63 - J.J. TRILLAT, L. TERTIAN, N. TERAQ et C. LECOMTE
Bull. Soc. Chim. Fr., 804, 1957.
- 64 - BERNIER
Ann. Chimie (12) 6, 104, 1951.
- 65 - TEODORESCU et GLODEANU
Académie de la République Populaire Roumaine Studii si cercetari
de Fizica, 331, 1960.
- 66 - GUINIER
a) Théorie et Technique de la radiocristallographie 2ème édition
1956, p. 205.
b) idem p. 659
c) idem p. 206
- 67 - SIMON et KERN
Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 81, 394, 1962.
- 68 - GRIFFOUL, RABILLON et GUINIER
Communication présentée au Symposium de Madrid, 1956.
- 69 - A.G. WEBERT et M.D. PETERSON
U.S. Patent 2, 391, 283 (18 Décembre 1945).
- 70 - A. SALMANOFF
Brevet français n° 984 412 (5 Juillet 1951).
- 71 - P.W. REYNOLDS et I.C.I. Ltd.
Brevet anglais n° 628 405 (29 Août 1949).
- 72 - R. PAUL
Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1115, 1937.
- 73 - H. KAGAN, M. BONNEMAY, J. MENARD et Y. TRAMBOUZE
Bull. Soc. Chim. Fr., 931, 1961.
- 74 - ISHIKAWA
J. Chem. Soc. Japan pure chem. Sect., 82, 1, 1, 1961.
- 75 - BERTAUT
C.R. Acad. Sc., 227, 42, 1948.
- 76 - GUINIER
Ann. de Phys., 12, 161, 1939.
- 77 - WEIL
J. Chim. Phys., 51, 715, 1954.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
I - Teneur en hydrogène	2
II - Nature de la liaison hydrogène	2
III - Composition chimique	3
IV - Structure	4
 <u>CHAPITRE I - PREPARATION DES ALLIAGES</u>	 7
I - Généralités	7
II - Préparation des alliages	10
1 - Matière première	10
2 - Méthodes utilisées	10
A) Préparation d'un alliage ayant rigoureuse- ment la composition du corps à obtenir	10
B) Liquefaction	10
3 - Préparation de $NiAl_3$	11
A) Essai à partir d'alliage à 42%	11
B) Obtention par liquation	13
a) Mode opératoire	13
b) Elimination de l'enrobage d'eutectique	13
4 - Préparation de Ni_2Al_3	14
A) Essais par liquation	14
B) Préparation à partir de l'alliage ayant à peu près la composition stoechiométrique	15
5 - Préparation de $NiAl$	16
6 - Préparation de Ni_3Al	16
 <u>CHAPITRE II - PREPARATION ET ANALYSE DU CATALYSEUR</u>	 17
I - Les méthodes d'attaque	17
II - Les méthodes d'analyse	18
1 - Dosage du sodium	19
2 - Dosage de l'hydrogène	20
3 - Dosage du nickel et de l'aluminium	21
A) Sur catalyseur sec	21
B) Sur catalyseur oxydé anodiquement	22

	Pages
C) Sur catalyseur humide	22
a) Mode opératoire	22
b) Précision	23
c) Résultats	23
III - Préparation du catalyseur	23
1 - A partir de Ni Al_3	23
2 - A partir de Ni_2Al_3	24
3 - A partir de Ni Al	25
4 - A partir de Ni_3Al	25
 <u>CHAPITRE III - ETUDE STRUCTURALE</u>	 27
I - Généralités	27
II - Etude par diffraction	30
1 - Appareillage	30
2 - Etude par enregistrement photographique	31
3 - Etude au diffractomètre	35
A) Principe	35
B) Préparation de l'échantillon	36
C) Inconvénients	36
D) Recherche de l'épaisseur optimale de l'échantillon	39
E) Précision	40
4 - Résultats expérimentaux	40
A) Vérification des phases Ni Al_3 et Ni_2Al_3 .	40
a) Ni Al_3	40
b) Ni_2Al_3	41
B) Etude du passage de Ni_2Al_3 au nickel Raney	42
C) Etude du nickel Raney	47
a) Essai de mise en évidence du nickel hexagonal	47
b) Comparaison des catalyseurs préparés à partir de Ni Al_3 et Ni_2Al_3	47
c) Structure de catalyseurs ayant perdu leur activité catalytique	48
 <u>CHAPITRE IV - ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE</u>	 51
I - Etude de l'activité catalytique des catalyseurs résultant d'une attaque partielle	51
1 - Appareillage	53
2 - Evaluation de l'activité	53
3 - Résultats expérimentaux	54

	Pages
II - Influence sur l'activité de divers facteurs	58
1 - Influence de la nature de l'alliage initial	58
A) Teneur en hydrogène	58
B) Surface spécifique	59
2 - Etude de la disparition de l'activité	60
 CONCLUSION	 67
 BIBLIOGRAPHIE	 69

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA MICRO-ANALYSE A L'AIDE DE LA SONDE ELECTRONIQUE

Vu :

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE

C. EYRAUD

S. TEICHNER

.Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 19 Septembre 1963

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

